ÜBER 3(5)-VINYL-PYRAZOLDERIVATE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Uwe Schenck

aus München

1970

ÜBER 3(5)-VINYL-PYRAZOLDERIVATE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Uwe Schenck

aus München

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof.Dr.-Ing. G. Manecke

2. Gutachter: Prof.Dr.rer.nat. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 1969

Tag der Promotion: 9. FEB. 1970

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung und Förderung ihrer Durchführung danke ich Herrn Prof. Dr. G. Manecke.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	12
B.	THEORETISCHER TEIL	
1.	1.3-Dipolare Addition von Diazoalkanen an aktivierte Dreifachbindungen	18
1.1.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	20
1.1.1.	Darstellung des Diazomethans	20
1.1.2.	Darstellung des Vinyldiazomethans	20
1.1.3.	Darstellung der aktivierten Acetylenderivate	22
1.2.	Umsetzung von Vinyldiazomethan mit aktivierten Acetylenderivaten	23
1.2.1.	Darstellung und Eigenschaften der 3(5)-Vinyl-pyrazolcarbonsäureester und der freien Säuren	24
1.2.2.	Darstellung und Eigenschaften der 3(5)-Vinyl-pyrazolaldehyde	25
1.2.3.	Darstellung und Eigenschaften der 3(5)-Vinyl-pyrazolyl-ketone	27
1.2.4.	Umsetzung von Vinyldiazomethan mit wenig aktivierten Dreifachbindungen	30
1.2.5.	Strukturbeweise für die dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazole	31
1.3.	Umsetzung von Diazomethan mit aktivierten Acetylenderivaten	41
1.3.1.	Darstellung und Eigenschaften der dargestellten Pyrazole	41
1.4.	Vergleichende Diskussion der 1.3-dipolaren Addition von Diazomethan und Vinyldiazomethan an aktivierte Dreifachbindungen	46
1.4.1.	Richtung der Addition in Abhängigkeit von den aktivierenden Gruppen	52
1.4.2.	Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Bedeutung für die Ausbeute bei der Addition von Vinyldiazomethan	55
2.	Chelatkomplexbildung an Pyrazolderivaten	60
2.1.	Darstellung der Chelate	61
2.1.1.	Chelate von Pyrazol-carbonsäuren und ihren Derivaten	61

		Seite
2.1.2.	Chelate von Pyrazolyl-ketonen	67
2.1.3.	Chelate des Pyrazol-aldoxims-(3(5))	70
3.	Polymerisationsverhalten der 3(5)-Vinyl-pyrazole	73
3.1.	Orientierende Polymerisationsversuche	73
3.2.	Homopolymerisation unter Sauerstoff-ausschluß	73
3.3.	Vernetzende Copolymerisation	77
3.4.	Darstellung der chelatbildenden Ionenaustauscherharze	79
4.	Untersuchung der dargestellten chelatbildenden Ionenaustauscherharze	80
4.1.	Wassergehalt der lufttrockenen Harze	81
4.2.	pH-Abhängigkeit des Schüttvolumens	81
4.3.	Cu^{2+}-Ionenaufnahme der Polymeren in Abhängigkeit von pH und Zeit	83
4.4.	Diskussion der Ergebnisse	86

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1.	Allgemeines	87
2.	Darstellung von Vinyldiazomethan (VDM)	88
3.	Darstellung aktivierter Acetylenderivate	90
3.1.	Bekannte Acetylenderivate	90
3.2.	Darstellung von 4-Nitro-phenyl-propargylaldehyd über sein Acetal	90
4.	Umsetzung von Vinyldiazomethan mit aktivierten Dreifachbindungen	92
4.1.	Allgemeines	92
4.1.1.1.	Umsetzung von VDM mit Propiolsäure-äthylester	92
4.1.1.2.	Verseifung des 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylesters	93
4.1.2.1.	Umsetzung von VDM mit Tetrolsäure-äthylester	94
4.1.3.1.	Umsetzung von VDM mit Phenyl-propiolsäure-äthylester	95
4.1.4.1.	Umsetzung von VDM mit 4-Nitro-phenyl-propiolsäure-äthylester	95
4.1.4.2.	Strukturbeweis für 3(5)-Vinyl-5(3)-(4-nitro-phenyl)-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester	96

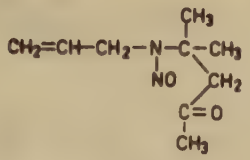
		Seite
4.1.5.1.	Umsetzung von VDM mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester	98
4.1.5.2.	Verseifung des 3(5)-Vinyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5(3).)-dimethylesters	99
4.1.6.1.	Umsetzung von VDM mit Propargylaldehyd	100
4.1.6.2.	Darstellung von 3(5)-Vinyl-pyrazol-aldoxim-(5(3))	101
4.1.7.1.	Umsetzung von VDM mit Tetrolaldehyd	102
4.1.8.1.	Umsetzung von VDM mit Phenyl-propargylaldehyd	103
4.1.8.2.	Strukturbeweis für 3(5)-Vinyl-5(3)-phenyl-pyrazol-aldehyd-(4)	104
4.1.9.1.	Umsetzung von VDM mit 4-Nitro-phenyl-propargylaldehyd	105
4.1.9.2.	Strukturbeweis für 3(5)-Vinyl-5(3)-(4-nitro-phenyl)-pyrazol-aldehyd-(4)	106
4.1.10.1.	Umsetzung von VDM mit Acetylendialdehyd-tetraäthylacetal	107
4.1.11.1.	Umsetzung von VDM mit Methyl-äthinyl-keton	107
4.1.11.2.	Darstellung des Oxims des 3(5)-Vinyl-pyrazolyl-(5(3))-methyl-ketons	108
4.1.12.1.	Umsetzung von VDM mit Phenyl-äthinyl-keton	109
4.1.13.1.	Umsetzung von VDM mit Bis-äthinyl-keton	110
4.1.14.1.	Umsetzung von VDM mit Phenylacetylen	110
4.1.15.1.	Umsetzung von VDM mit 4-Nitro-phenyl-acetylen	111
5.	Darstellung nicht vinyl-substituierter Pyrazole durch Umsetzung von Diazomethan (DM) mit aktivierten Acetylenderivaten	112
5.1.	Allgemeines	112
5.1.1.	Darstellung von Pyrazol-aldoxim-(3(5))	112
5.1.2.	Umsetzung von DM mit Propiolsäure-äthylester	113
5.1.3.	Umsetzung von DM mit Methyl-äthinyl-keton	113
5.1.4.	Umsetzung von DM mit Bis-äthinyl-keton	114
5.1.5.	Umsetzung von DM mit 4-Nitro-phenylacetylen	115
5.1.6.1.	Umsetzung von DM mit 4-Nitro-phenyl-propiolsäure-äthylester	116
5.1.6.2.	Strukturbeweis für 3(5)-(4-Nitro-phenyl)-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester	118
5.1.7.	Umsetzung von DM mit Phenylacetylen	119

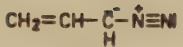
		Seite
6.1.0.0.	Darstellung von Chelatkomplexen zweiwertiger Übergangsmetallionen mit 3(5)-carbonylsubstituierten Pyrazolen	119
6.1.1.1.	Komplexe der Pyrazol-carbonsäure-(5(3))	119
6.1.1.2.	Komplexe des Pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylesters	120
6.1.2.1.	Komplexe der Pyrazol-dicarbonsäure-(4.3(5).)	121
6.1.3.1.	Komplexe des 3(5)-Acetyl-pyrazols	124
6.1.4.1.	Komplexe des 3(5)-Benzoyl-pyrazols	127
6.1.5.1.	Komplexe des Pyrazol-aldoxims-(3(5))	128
7.	Orientierende Polymerisationsversuche mit 3(5)-Vinyl-pyrazolen	129
7.1.	Homopolymerisation von 3(5)-Vinyl-pyrazolen	131
7.2.	Vernetzende Copolymerisation von 3(5)-Vinyl-pyrazolen	136
8.	Untersuchung der Eigenschaften der vernetzten Copolymerisate	141
8.1.	Wassergehalt der lufttrockenen Harze	141
8.2.	Schüttvolumen in Abhängigkeit vom pH	141
8.3.	Cu^{2+}-Ionenkapazität in Abhängigkeit vom pH	142
8.4.	Eigenschaften des polymeren Cu^{2+}-Komplexes von Harz 3	143
8.5.	Bestimmung des Basenbindungsvermögens von Harz 3	144

D. ZUSAMMENFASSUNG 145

E. VERZEICHNIS DER LITERATURSTELLEN 152

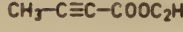
TABELLE ZUR BEZIFFERUNG DER SUBSTANZEN

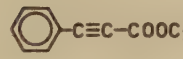
Ia 

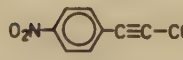
Ib 

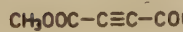
Ic

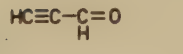
IIa

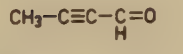
IIb 

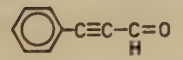
IIc 

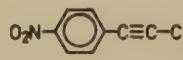
IId 

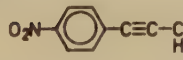
IIe 

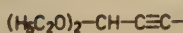
IIf 

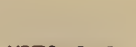
IIg 

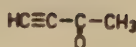
IIh 

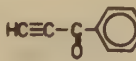
IIi 

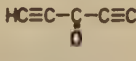
IIj 

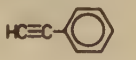
IIk 

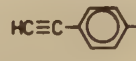
III 

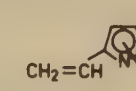
IIl 

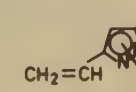
IIm 

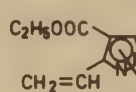
IIn 

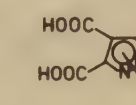
IIo 

IIp 

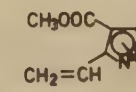
III 

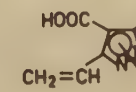
IV 

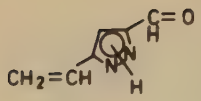
V 

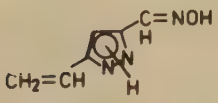
VI 

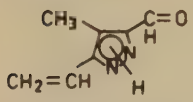
VII

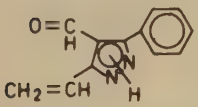
VIII 

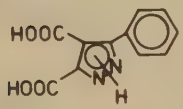
IX 

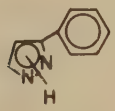
X 

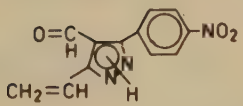
XI 

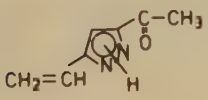
XII 

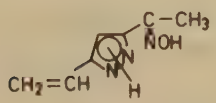
XIII 

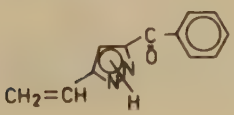
XIV 

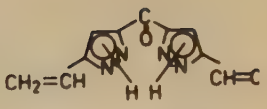
XV 

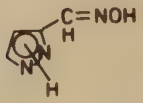
XVI 

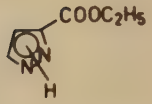
XVII 

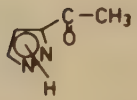
XVIII 

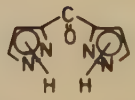
XIX 

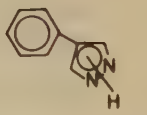
XX 

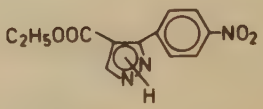
XXI 

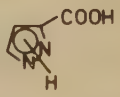
XXII 

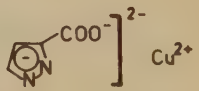
XXIII 

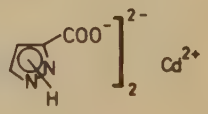
XXIV 

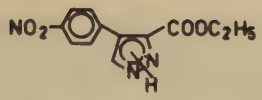
XXV 

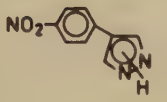
XXVI 

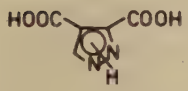
XXVII 

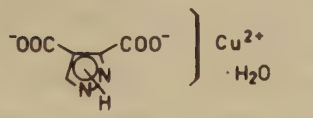
XXVIII 

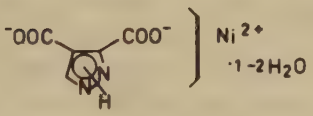
XXIX 

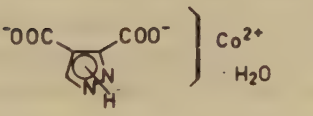
XXXI 

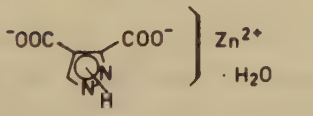
XXXII 

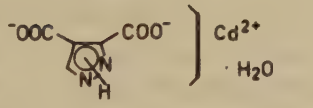
XXXIII 

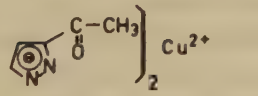
XXXIV 

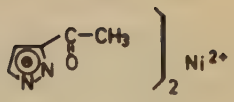
XXXV 

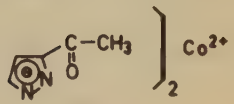
XXXVI 

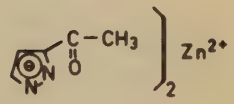
XXXVII a 

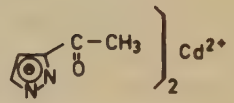
XXXVII b 

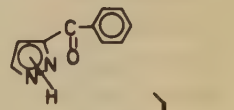
XXXVIII 

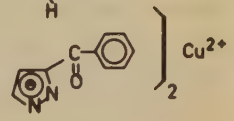
XXXIX 

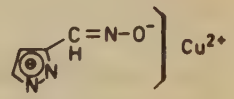
XL 

XLI 

XLII 

XLIII 

XLIV 

XLV 

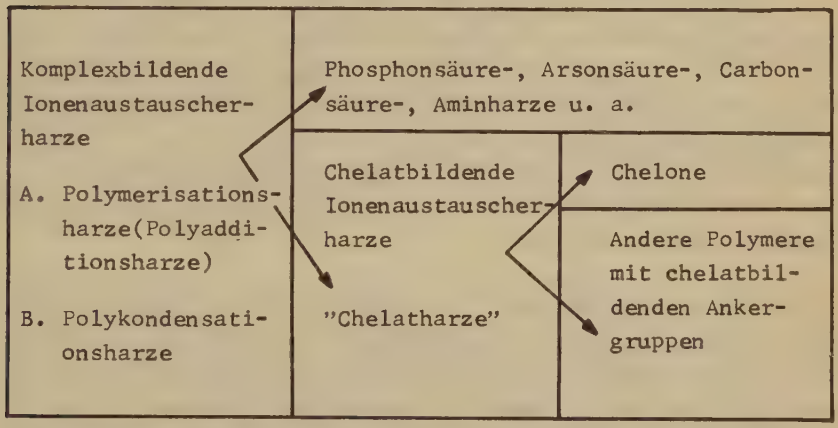
A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, den Weg zu einer neuen Klasse chelatbildender Ionenaustauscher aufzuzeigen. Harze dieser Art gewinnen seit etwa 20 Jahren immer mehr an Bedeutung. Ihre Austauschereigenschaften beruhen auf reaktiven Zentren in Polymeren, die zur Chelatbildung mit Metallionen befähigt sind. Infolge der unterschiedlichen Beständigkeit solcher Chelatkomplexe mit verschiedenen Metallionen erwartete und fand man eine je nach Art des Harzes und seiner chelatbildenden Zentren mehr oder weniger große Spezifität des Metallionen-Bindungsvermögens für verschiedene Ionen. Hier liegt das große Interesse an solchen Harzen begründet, gestatten sie doch in günstigen Fällen Trennungen von Metallionen voneinander, bzw. Anreicherung bestimmter Ionen. So gelang es G. Manecke u. J. Danhäuser [1] mit einem oximierten Polyacenaphtylenharz UO_2^{2+}-Ionen aus einer stark verdünnten Lösung dieser Ionen, die daneben größere Mengen NaCl und $MgSO_4$ enthielt, nahezu quantitativ selektiv zu entfernen. E. Bayer u.a.[2] reicherten mit dem Polykondensationsprodukt von Glyoxal mit Triaminophenol Cu^{2+}-Ionen aus dem Meerwasser um einen Faktor von 100.000 an.

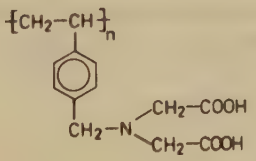
Eine weitere Bedeutung gewinnen die Metallchelate der polymeren Chelatbildner aufgrund ihrer katalytischen Aktivität. Die Natur bedient sich einer Reihe von Enzymen, deren Wirkung auf der katalytischen Aktivität von metallchelatbildenden Zentren an einem natürlichen Makromolekül beruht. Eine solche Aktivität wurde auch, wie das folgende Beispiel illustrieren soll, an synthetischen Makromolekülen mit chelatbildenden Zentren beim Vorliegen ihrer Metallkomplexe gefunden. T. Nozawa u. a. [3] stellten Polyacrylhydroxamsäure dar, deren Cu^{2+}-Komplex den Zerfall von H_2O_2 katalysiert, während dies die metallfreie Form des Polymeren nicht vermag.

Es sind in den letzten zwei Jahrzehnten eine große Zahl von chelatbildenden Ionenaustauschern untersucht worden. Nach

R. Hering [4] werden die komplexbildenden Ionenaustauscherharze in zwei große Gruppen unterteilt: in Chelatharze und Harztypen zu denen Harze wie Phosphonsäure-, Arsonsäure-, Amin- und Carbonsäureharze gehören. Die Chelatharze werden wiederum unterteilt in Chelone, das sind Harze, die an einem polymeren Gerüst N-(Poly)-essigsäuren als Ankergruppen tragen und andere chelatbildende Ionenaustauscherharze, die Ankergruppen mit anderen chelatbildenden Eigenschaften tragen. Vom Syntheseweg her sind in den oben genannten Klassen noch einmal zwei Gruppen unterscheidbar. Entweder stellen die Harze Polykondensations- oder Polymerisationsprodukte dar.Als Spezialfall der Polymerisationsharze wurden auch chelatbildende Polyadditionsprodukte dargestellt.



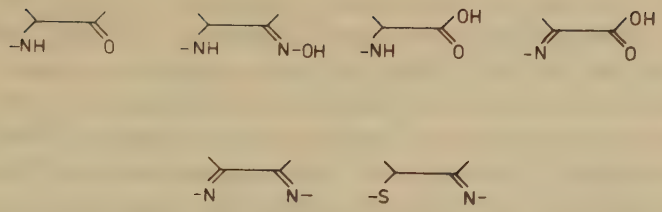
Stellvertretend für eine große Zahl von Chelonharzen sei hier das seit einiger Zeit im Handel erhätliche Dowex A 1 Harz und die von R.Hering [4] entwickelten IDE-Harze genannt.Diese Harze stellen Poly-(4-vinyl-benzyl-N-poly-essigsäure)-harze dar.



Als Beispiel für Polyadditionsharze vom Chelontyp seien die von G. Manecke u. H. Heller [66] entwickelten amphoteren Ionenaustauscherharze auf Poy-äthylylenimin-Basis erwähnt. Als chelatbildende Polykondensationsharze, deren chelatbildende Ankergruppen nicht vom Chelontyp sind, seien hier Polykondensationsprodukte mit Formaldehyd, die Salicylsäure [5], Anthranilsäure [6] oder 8-Hydroxy-chinolin [7] enthalten, genannt.

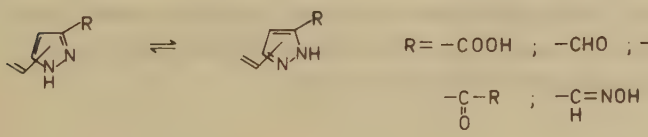
Bei der Suche nach einer neuen Klasse chelatbildender Ionenaustauscherharze ist es naheliegend, zuerst nach einem Monomeren mit entsprechenden chelatbildenden Eigenschaften zu suchen. Zwar sagt etwa die spezifische, analytische Anwendbarkeit eines monomeren Komplexbildners als Fällungsreagenz nichts über die Spezifität derselben chelatbildenden Gruppierung im Polymeren aus. Im Polymeren spielen Eigenschaften wie die Schwerlöslichkeit des Metallchelatkomplexes keine Rolle mehr. Jedoch ist eine Voraussage für die chelatbildenden Eigenschaften eines Polymeren nach J. A. Marinsky u. a. [8] aus der Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften, wie etwa der Komplexbeständigkeitskonstanten der Metallchelate des monomerer Komplexbildners, möglich.

Es ist in der letzten Zeit viel über die chelatbildenden Eigenschaften von Heterocyclen bekannt geworden, die in α-Stellung zum Ringheteroatom eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe tragen. Es seien hier genannt: die Metallkomplexe des Pyridin-aldoxims-(2) [9], des Pyridin-aldehyds-(2) [10], des Methyl-pyridyl-(2)-ketoxims [11], der Pyridin-carbonsäure-(2) [12], der Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) [13], des Pyrrol-aldoxims-(2) [14], der Oxime der 2-Acyl-pyrrole [15], des Thiophen-aldoxims-(2) [16], der 4-Acyl-1.2.3-triazole [17] oder der Imidazol-carbonsäure-(4) [18]. Diese Verbindungen tragen als chelatbildende Zentren die folgenden Gruppierungen:



Über chelatbildende Harze mit Ankergruppen, die zu den eben genannten Verbindungsklassen gehören, ist bislang wenig bekannt. Lediglich die Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) ist als komplexbildende Ankergruppe von E. Blasius u. a. [19] in ein Kondensationsharz eingebaut worden und L. A. Zosim u. a. [20] erhielten durch Polymerisation von 2-Methyl-5-vinyl-pyridin ein Polymeres, das sie durch Acylierung in 6-Stellung und Oxydation in polymere Picolinsäure überführen konnten, die einen polymeren Chelatbildner darstellt.

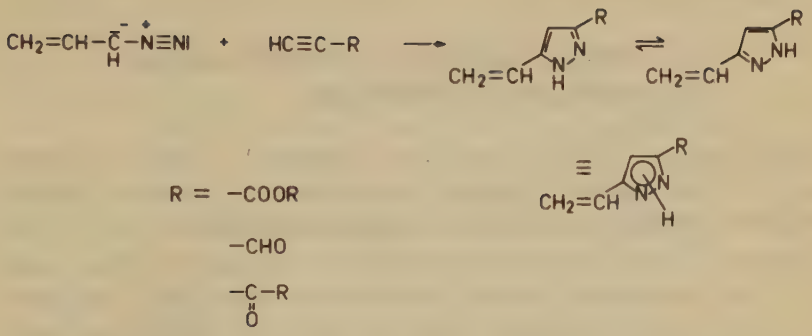
Es wurde nun die Aufgabe gestellt, den Weg zu neuen, chelatbildenden Polymeren aufzuzeigen, die aus zur Chelatbildung befähigten heterocyclischen Monomereinheiten aufgebaut sein sollten. Wegen der einfachen Darstellbarkeit bot sich hier die Synthese von Vinyl-pyrazolderivaten an, die in 5(3)-Stellung die benötigte, in Zusammenwirken mit dem benachbarten Ringstickstoff zur Komplexbildung befähigte funktionelle Gruppe tragen.



Im Gegensatz zu den erwähnten Derivaten anderer Heterocyclen war bislang über das chelatbildende Verhalten von Pyrazolderivaten des formulierten Typs nichts bekannt. Es konnte jedoch erwartet werden, daß die Pyrazolderivate sich nicht prinzipiell anders verhalten würden als die Derivate anderer vergleichbarer Heterocyclen wie Imidazol, Pyrrol oder 1.2.3-Triazol. Es wurde daher geplant, die Fähigkeit zur Komplexbildung an den monomeren Pyrazolderivaten, die keine Vinyl-gruppe tragen, zu überprüfen. Im Falle der Eignung der Pyrazolderivate sollte die Darstellung der entsprechenden Vinyl-pyrazolderivate in Angriff genommen werden.

Über polymerisationsfähige Vinyl-pyrazolderivate ist wenig bekannt. Mehrere Autoren [21] beschreiben die Darstellung und Polymerisation von N-Vinyl-pyrazolen. I. L. Finar u. a. [22] wie auch I. Grandberg u. a. [23] beschreiben die Darstellung und Polymerisation von 1-Phenyl-4-vinylpyrazol. Das erste 3(5)-Vinyl-pyrazolderivat (3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-nitril) erhielten vor kurzem I. Tabushi u. a. [24] durch Addition von Vinyldiazomethan an Maleindinitril über das intermediäre Pyrazolin-derivat unter HCN-Abspaltung. Eine Polymerisation dieser Verbindung wurde nicht beschrieben.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierten die N-Vinyl-pyrazole nicht, da die N-substituierten andere komplexbildende Eigenschaften haben als die am Stickstoff unsubstituierten Derivate. Die Darstellung von Pyrazolen durch 1.3-dipolare Addition von Diazoalkanen an Dreifachbindungen ist eine schon seit über 70 Jahren bekannte, meist in guten Ausbeuten verlaufende Reaktion. So erschien die Darstellung der gewünschten C-Vinyl-pyrazole am einfachsten durch die Addition von Vinyldiazomethan an entsprechende Acetylenderivate : subst. und unsubst. Propiolsäureester, Propargylaldehyde, Äthinylketone und Acetylendicarbonsäureester.



Es sollte somit möglich sein, in einem Syntheseschritt von leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen aus, sowohl die Vinyl-gruppe - durch das Vinyldiazomethan - wie auch die benötigte funktionelle Gruppe - durch das Acetylenderivat- in den Heterocyclus einzuführen.

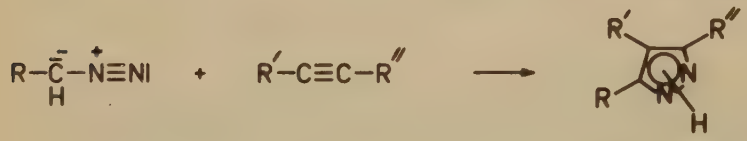
Vinyldiazomethan wurde bisher als 1.3-dipolares Agens nicht mit Dreifachbindungen umgesetzt, jedoch ist seine Reaktion mit 1.3-Dipolarophilen aus den Additionen an aktivierte Doppelbindungssysteme zu 3-Vinyl- Δ^2-pyrazolinen durch I. Tabushi u.a. [25] und an Chinone zu Vinyl-pyrazolochinonen durch G.Manecke und G.Ramlow [26] bekannt.

Es wurde geplant, die erhaltenen 3(5)-Vinyl-pyrazole auf ihr Polymerisationsverhalten und die chelatbildenden Eigenschaften der dazu am geeignetsten erscheinenden Polymeren zu untersuchen.

B. THEORETISCHER TEIL

1. 1.3-Dipolare Addition von Diazoalkanen an aktivierte Dreifachbindungen

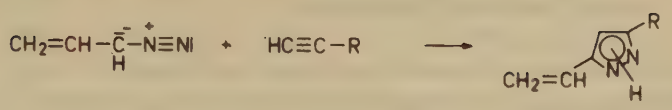
Schon seit den Arbeiten von H. v. Pechmann [27] und E. Buchner u. a. [28] vor etwa 70 Jahren ist es bekannt, daß die Addition von Diazoalkanen an Acetylene zu Pyrazolen führt.



Es sind seither eine große Anzahl von verschiedenen Diazoverbindungen - wie Diazomethan, Phenyldiazomethan, Diazoessigester u. a. - an Acetylen selbst oder an substituierte Acetylenderivate addiert worden. Die Additionen verlaufen ähnlich, wie die noch ausführlicher untersuchten Additionen von Diazoverbindungen an Doppelbindungen, die zu Pyrazolinen führen. Jedoch ist die Kinetik der Addition an Dreifachbindungen nicht in dem Maße untersucht worden, wie es bei den Doppelbindungen der Fall ist. Für die Addition an die Olefinderivate haben zuerst B. Eistert [29] und dann in anderer Form R. Huisgen [30] eine Deutung für den Mechanismus gegeben, die in analoger Weise auch für die Addition an die Dreifachbindungen übernommen werden kann. Darauf soll im Kapitel 1.4. ausführlich bei der Diskussion der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse eingegangen werden.

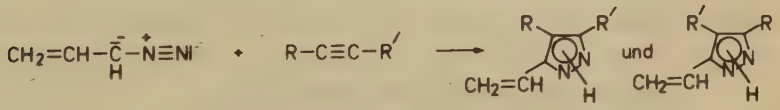
Für die gewünschten polymerisationsfähigen Heterocyclen mit chelatbildenden Eigenschaften bot sich eine einfache und elegante Synthese durch die genannte Reaktion an. Es sollte sich ein 3(5)-Vinyl-pyrazolderivat durch die Addition des Vinyldiazomethans (VDM) an entsprechend substituierte Acetylenderi-

vate darstellen lassen.



Es war bekannt, daß einseitig substituierte Acetylenderivate entsprechend einer von K.v.Auwers u. O.Ungemach [31] aufgestellten Regel Diazoverbindungen in der angegebenen Weise addieren, so daß die aktivierende Gruppe mit der Carbonylfunktion in die 3(5)-Stellung des Pyrazolrings zu stehen kommt.

Die Addition an beidseitig unsymmetrisch substituierte Acetylene liess die Möglichkeit der Bildung zweier isomerer Pyrazolderivate erwarten, wenn beide Substituenten der Dreifachbindung diese zu aktivieren in der Lage sind.



Im folgenden soll untersucht werden, in welcher Weise Richtung und Geschwindigkeit der Addition von VDM an aktivierte Dreifachbindungen von den Substituenten im Acetylenderivat abhängt. Die Ergebnisse werden mit denen der Addition anderer Diazoverbindungen verglichen. Es wurde daher geplant - soweit die Umsetzung noch nicht bekannt - auch Diazomethan (DM) an die eingesetzten Acetylenderivate zu addieren, um zum einen die Reaktionsweise mit der des VDM zu vergleichen, zum anderen um die Pyrazolderivate ohne Vinylgruppe, deren chelatbildendes Verhalten geprüft werden sollte, darzustellen.

1.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.1.1. Darstellung von Diazomethan

Das DM wird nach der Methode von Th. J. De Boer und H. J. Backer [32] dargestellt. Es ist dies die alkalische Zersetzung von N-Methyl-N-nitroso-p-toloyl-sulfonamid unter gleichzeitiger Destillation des entstehenden DM mit Äther. Die Darstellung wurde aus folgendem Grund gewählt: Auf diese Weise ist das Auftreten von Spuren Alkali in der ätherischen Diazomethanlösung ausgeschlossen. Dadurch wird bei den Umsetzungen mit Propargylaldehyden eine Zersetzung durch Alkalispuren vermieden.

Auf der anderen Seite kann in der so dargestellten ätherischen Lösung der Gehalt an DM leicht bestimmt werden. Dazu wird ein aliquoter Teil der ätherischen Lösung mit einer gewogenen überschüssigen Menge Trinitrobenzoesäure umgesetzt und der Überschuß nach der Methode von Ch. D. Hurd u. S.C. Lui [33] zurücktitriert.

1.1.2. Darstellung des Vinyldiazomethans.

Die Darstellung von VDM ist in der Literatur nach verschiedenen Methoden beschrieben. Aus den schon beim DM genannten Gründen wurde eine Darstellungsweise gewählt, die über eine gleichzeitig mit der Bildung der Diazoverbindung vor sich gehende Abdestillation mit Äther zu einer ätherischen VDM-Lösung führt. Es boten sich hier zwei Methoden an, die beide auf der Zersetzung von 2-(N-Nitroso-allyl-amino)-4-oxo-2-methyl-pentan mittels alkoholischer Natriumalkoholatlösung beruhen. Das Verfahren von D. W. Adamson u. J. Kenner [34] benutzt hierzu eine warme Natriumisobutylatlösung, in die kontinuierlich die ätherische Lösung der Nitrosoverbindung zugetropft wird. Die von B. Eistert [35] angegebene Methode verwendet eine Natriumcyclohexanolatlösung in Cyclohexanol, die zusammen mit der gesamten Menge der Nitrosoverbindung in Äther langsam erwärmt

wird. Die erste Methode ist jedoch in der beschriebenen Weise nur für die Darstellung von 10 - 20 mMol VDM geeignet. Die Methode von B. Eistert [35] hat den Nachteil, daß die angegebene Menge Natriumcyclohexanolat in Cyclohexanol nicht löslich ist. Die Bereitung des Alkoholats macht Schwierigkeiten und es muß für jeden Ansatz neu bereitet werden. Außerdem sind die angegebenen Ausbeuten (etwa 40 %) an VDM - jedenfalls für größere Ansätze als 0,5 Mol Nitrosoverbindung - nicht erreichbar. Es gelang bei mehrfacher Wiederholung, auch unter peinlicher Beachtung der Reinheit der Ausgangsprodukte und unter Einhaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen bei beiden Methoden nicht die Ausbeute über maximal 12 % zu steigern. Es zeigte sich, daß bei größeren Ansätzen nach der Methode von B. Eistert [35] in erheblichen Mengen braune Zersetzungsprodukte anstelle des VDM entstanden. Bei der Methode von D. W. Adamson u. a. [34] in der von ihnen angegebenen Weise größere Mengen VDM darzustellen, scheitert daran, daß nach Zutropfen eines Teils der Nitrosoverbindung statt des VDM immer mehr harzige braune Zersetzungsprodukte entstehen und die Alkoholatlösung aufhört, in der gewünschten Weise zu wirken.

Für die Darstellung von VDM wurde die Methode von D. W. Adamson u. a. [34] so variiert, daß sie auch für größere Ansätze brauchbar wurde. Diese Methode wurde deswegen gewählt, weil die Natriumisobutylatlösung leicht in größeren Mengen darstellbar ist und für viele Ansätze aufbewahrt werden kann.

Die Variation der ursprünglichen Methode besteht nun darin, daß das Reaktionsgefäß mit der Natriumisobutylatlösung jeweils nach dem Zutropfen eines Teils der ätherischen Lösung der Nitrosoverbindung durch ein analoges Reaktionsgefäß mit frischer Alkoholatlösung ausgetauscht wurde. So konnten im Laufe eines Tages halbkontinuierlich bis 0,2 Mol VDM dargestellt werden. Die benötigte Nitrosoverbindung wurde nach einem von B. Eistert [35] angegebenen Verfahren dargestellt Die Ausbeuten des in der vorliegenden Arbeit in größerer Menge

dargestellten VDM schwankten zwischen 18 - 23 %, bezogen auf die eingesetzte Nitrosoverbindung. Die Umsätze wurden nach der Methode von CH. D. Hurd u. a.[33] durch Titration,wie beim DM schon erwähnt, bestimmt.

Die verwendete Nitrosoverbindung läßt sich im Eisschrank, entgegen anderen Angaben [26] nicht nur zwei Wochen, sondern über mehrere Monate aufbewahren, ohne daß deswegen die Ausbeuten an VDM geringer werden.

Die entstehende ätherische VDM-Lösung wurde bis zur Umsetzung mit den entsprechenden Dipolarophilen im Dunkeln und bei tiefen Temperaturen (-30 bis -50 °C) aufbewahrt, denn VDM ist im Vergleich zum DM wesentlich weniger stabil und kann durch Licht- oder Wärmeeinwirkung zur intramolekularen Cyclisierung zum Pyrazolgrundkörper veranlaßt werden, wie aus den Untersuchungen von D. W. Adamson u. J. Kenner [34] bekannt ist.

1.1.3. Darstellung der aktivierten Acetylenderivate

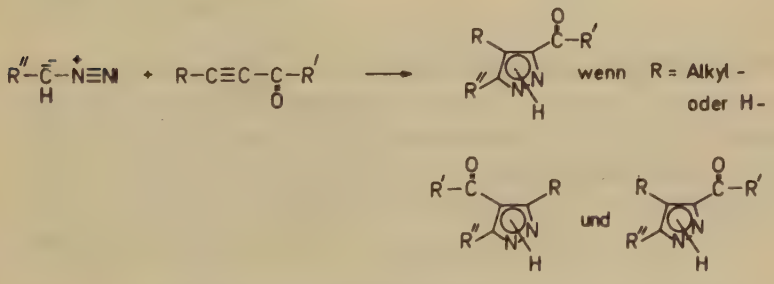
Ein Teil der Verbindungen war käuflich zu erwerben, ein anderer Teil liess sich durch in der Literatur gut beschriebene Verfahren darstellen. Die entsprechenden Literaturzitate sind im experimentellen Teil bei den Ansätzen für die Reaktionen dieser Acetylenderivate jeweils vermerkt.

Das bislang unbekannte Diäthylacetal des ebenfalls nicht bekannten 4-Nitrophenyl-propargylaldehyds wurde analog dem für die Darstellung des Phenyl-propargylaldehyd-acetals aus Phenylacetylen und Orthoameisensäureester von B. W. Howk u.a.[36] angegebenen Verfahren aus 4-Nitro-phenylacetylen und Orthoameisensäureäthylester in 42,9 % Ausbeute dargestellt. Das Acetal stellt ein viskoses, im Eisschrank erstarrendes Öl dar, dessen Verseifung mit Mineralsäuren im Gegensatz zu der des Acetals des unsubstituierten Phenylpropargylaldehyds nur zu verharzten Produkten führt. Die Darstellung des freien Aldehyds gelang jedoch durch die Verseifung des Acetals mit Eisessig in

wenigen Minuten. Der freie Aldehyd - ein weissgelbes, kristallines Produkt - ist nur im Eisschrank in einer verschlossenen Flasche stabil. An der Luft zersetzt er sich unter Braunfärbung bei Raumtemperatur in wenigen Tagen. Seine Struktur wurde durch Analyse und NMR-Spektrum gesichert. NMR: $\delta_{TMS}(CD_3CN$ 7,80 - 8,38(m), 9,48 (s)). Die Intensitäten der Signale stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

1.2. Umsetzung von VDM mit aktivierten Dreifachbindungen

Es war zu erwarten, daß die Addition von VDM als 1.3-dipolares Agens an 1.3-dipolarophile aktivierte Dreifachbindungen nicht anders verlaufen würde, als die Addition anderer Diazoalkane - wie Diazoessigester - an aktivierte Acetylenderivate. Aus den bisher bekannten Umsetzungen von Diazoalkanen mit Dreifachbindungen schlossen K. v. Auwers u. O. Ungemach [31] empirisch für die verschiedenen Acetylencarbonsäureester folgende Regel, die dann auch von R. Hüttel [37] für den Propargylaldehyd bestätigt wurde. Der Stickstoff des Diazoalkans addiert sich an das in α-Stellung zur aktivierenden Gruppe stehende C-Atom der Dreifachbindung, wenn R = Alkyl oder Wasserstoff ist, dagegen kann für den Fall R = Aryl die Anlagerung des Stickstoffs an beiden Kohlenstoffatomen der Dreifachbindung erfolgen.

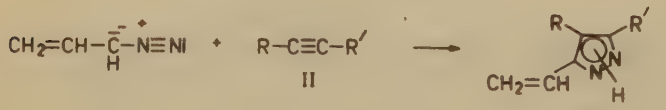


Dieser Befund steht im Widerspruch zur Addition von Diazoalkanen an aktivierte Doppelbindungen, die nur in einer Richtung erfolgt, auch wenn als Dipolarophil etwa Zimtsäureester eingesetzt wird [31].

Im Kapitel 1.4. soll versucht werden, die hier erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu den bekannten Additionen von Diazoalkanen an Dreifachbindungen zu diskutieren. Um die Einflüsse der verschiedenen Substituenten der Dreifachbindung auf die Additionsgeschwindigkeit und die Richtung der Addition an VDM abschätzen zu können, wurden nicht nur diejenigen Acetylenderivate eingesetzt, die zu verwendbaren 3(5)-Vinyl-pyrazolderivaten zu führen versprachen, sondern ein weites Spektrum repräsentativer Acetylenverbindungen.

1.2.1. Darstellung und Eigenschaften der 3(5)-Vinyl-pyrazolcarbonsäureester und der freien Säuren

Es wurde versucht, VDM an eine Reihe verschieden substituierter Acetylencarbonsäureester zu addieren. Zu diesem Zweck wurden die Ester entweder in Substanz oder in Äther gelöst zur ätherischen Lösung des VDM gegeben. Die Reaktionsmischung wurde sodann bis zum Verschwinden der roten Farbe des VDM bei Raumtemperatur stehen gelassen.



IIa $R = -H$; $R' = -COOC_2H_5$ III

IIe $R = R' = -COOCH_3$ VIII

IId $R = -COOC_2H_5$; $R' = -C_6H_4-NO_2$ V

Es zeigte sich hierbei, daß die Umsetzung mit den stark aktivierten Dreifachbindungen, wie dem Acetylendicarbonsaure-dimethylester (IIe) und dem Propiolsäure-äthylester (IIa) zu den gewünschten 3(5)-Vinyl-pyrazolderivaten III und VIII führte.

Im Falle der Addition des IIe wurde VIII in 81,4 % Ausbeute, im Fall des IIa in 63 % Ausbeute III als weisses, kristallines Produkt isoliert (Strukturbeweis s. 1.2.5.).

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung der Umsetzung von VDM mit Phenyl-propiolsäure-äthylester (IIc) oder Tetrolsäure-äthylester (IIb) wurde kein Vinylpyrazolderivat isoliert, sondern in nahezu quantitativer Ausbeute das eingesetzte Acetylenderivat und der durch intramolekulare Cyclisierung des VDM entstandene Pyrazolgrundkörper gewonnen.

Um die benötigte Stärke der Aktivierung der Dreifachbindung abschätzen zu können, wurde VDM ausserdem noch an 4-Nitrophenyl-propiolsäure-äthylester (IId) addiert. Es konnte hier in 48,15 % Ausbeute V erhalten werden, ein 3(5)-Vinyl-pyrazolderivat, das nun die aktivierende Estergruppierung in der 4-Stellung des Pyrazolrings trägt. Die nicht umgesetzte Menge an eingesetztem IId liess sich wiedererhalten. Außerdem konnte man beim Aufarbeiten auch die zu erwartende Menge Pyrazolgrundkörper isolieren.

Die dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäureester liessen sich durch Umkristallisieren leicht reinigen. Sie sind bei Raumtemperatur stabile Festsubstanzen. III und VIII liessen sich in guter Ausbeute zu den entsprechenden freien Carbonsäuren verseifen. Bei V tritt beim Versuch der Verseifung weitgehende Verharzung ein.

1.2.2. Darstellung und Eigenschaften der 3(5)-Vinyl-pyrazolaldehyde

Analog wie bei den Acetylencarbonsäureestern wurde hier VDM

erwähnten subst. Aldehyde nicht so gut anhand der Ausbeuten der erhaltenen Pyrazolderivate abschätzen, da hier im Gegensatz zur Addition an die Acetylencarbonsäureester eine größere Menge harziger Nebenprodukte entsteht und sich nicht umgesetzte Ausgangsprodukte nur in geringem Umfang wiedergewinnen lassen.

Es wurde versucht, auch den Acetylen-dialdehyd darzustellen, um VDM an ihn zu addieren, doch alle Versuche, den freien Aldehyd aus seinem IIk zu isolieren, schlugen fehl. Der Versuch VDM an IIk direkt zu addieren, führte nicht zum Erfolg. Es konnte in quantitativer Menge das Ausgangsprodukt und das zu Pyrazol autocyclisierte VDM wiedererhalten werden.

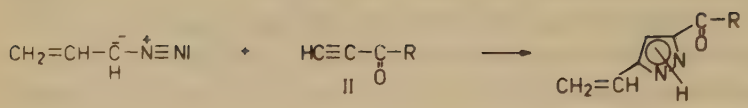
Die dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazol-aldehyde sind weisse bis gelbliche Festprodukte, die sich leicht durch Umkristallisation oder Sublimation reinigen lassen. Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil. X konnte durch Umsetzung mit Hydroxylamin-hydrochlorid in sein Oxim (XI) überführt werden, wobei wie das NMR-Spektrum zeigt (s. 1.2.4.) zu etwa gleichen Teilen syn- und anti-Oxim entstanden ist. Das Gemisch - ein weisses Festprodukt - liess sich durch Sublimation ohne Anreicherung eines der Isomeren reinigen und war bei Raumtemperatur stabil.

1.2.3. Darstellung und Eigenschaften der 3(5)-Vinyl-pyrazolyl-ketone

Auch an Äthinylketone läßt sich VDM leicht in guten Ausbeuten addieren. Der aktivierende Einfluß der Keton-carbonylfunktion ist groß. Durch Umsetzung von Methyl-äthinylketon (IIl) oder Phenyl-äthinylketon (IIm) mit ätherischer VDM-Lösung konnte XVII (94,2 % Ausb.) oder XIX (85,04 % Ausb.) erhalten werden.

Die 3(5)-Vinyl-pyrazolyl-(5(3))-ketone liessen sich leicht durch Sublimation oder Umkristallisation reinigen und stellen weisse, kristalline Substanzen dar, die bei Raumtemperatur sta-

bil sind.

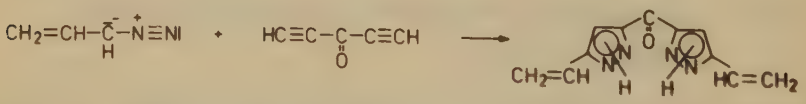


IIe R = $-CH_3$ XVII

IIm R = XIX

Die Richtung der Addition entspricht der Regel von K.v.Auwers u. O. Ungemach [31]. XVII konnte durch Umsetzung mit Hydroxylamin-hydrochlorid in sein Oxim (XVIII) überführt werden. Es entsteht, wie NMR-spektroskopisch gezeigt werden kann (s. 1.2.5.), nur eines der beiden möglichen syn- oder anti-Isomeren. Welches konnte nicht geklärt werden. Unter den bei XVII angewandten Bedingungen zur Oximbildung konnte bei XIX kein Oxim erhalten werden. Der Befund koinzidiert mit der von A. P. Terent'ev u. a. [14] beschriebenen Schwierigkeit, das Oxim des α-Benzoylpyrrols zu erhalten.

Durch Addition von VDM an Bis-äthinylketon (IIn) konnte XX erhalten werden.



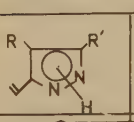
IIn XX

Die Addition verläuft auch hier eindeutig nach der v.Auwers-Ungemach-Regel. Diese bifunktionelle Vinylverbindung, deren Einsatz als Vernetzer für die Polymerisation der 3(5)-Vinylpyrazole geplant war, liess sich in 86,2 % Ausb. als weisses Festprodukt erhalten, das durch Sublimation im Hochvac. leicht zu reinigen war und bei Raumtemperatur stabil ist.

Tabelle 1 : Umsetzung von VDM mit aktiv. Dreifachbindungen

Eingesetztes Acetylenderivat II $R-C\equiv C-R'$	Ansatz VDM:II	Ausbeute (%)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Reinigungs-methode
(a) $R = H$, $R' = COOC_2H_5$	1 : 1	63,0	0	92,0	Umkristall. (Petroläther)
(b) $R = CH_3$, $R' = COOC_2H_5$	1 : 2	0	0		
(c) $R = COOC_2H_5$, $R' =$	1 : 1,74	0	0		
(d) $R = COOC_2H_5$, $R' =$	1 : 1	48,2	0	147 - 149	Umkristall. (Benzol)
(e) $R = R' = -COOCH_3$	1 : 1	81,4		108,5 - 109	Umkristall. (Benzin)
(f) $R = H$, $R' =$	1 : 1	83,1	0	190 - 192	Sublimation i. Hochvac.
(g) $R = CH_3$, $R' =$	1 : 1,9 1 : 1,15	24,7 11,9	0 0	148 - 151	Sublimation i. Hochvac.
(h) $R =$ $R' =$	1 : 1,2	7,0	?	174	Umkristall. (Benzol)
(j) $R =$ $R' =$	1 : 1	22,3	?	215 - 217,5	Umkristall. (Benzol)
(k) $R = R' = -CH(OC_2H_5)_2$	1 : 2	0	0		
(l) $R = H$, $R' =$	1 : 1,07	94,2	0	117 - 118	Umkristall. (Benzin)
(m) $R = H$, $R' =$	1 : 1,08	85,0	0	115,5 - 116	Umkristall. (Benzin)
(n) $R = H$, $R' = C\equiv C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C\equiv CH$	1 : 0,4	XX: 86,2		172,5	Sublimation i. Hochvac.
(o) $R = H$, $R' =$	1 : 1,1	0	0		
(p) $R = H$, $R' =$	1 : 1	0	0		

Tabelle 2: Derivate von 3(5)-Vinyl-pyrazolen

	Ausgangs-verbindung	Reaktion	Ausbeute (%)	Schmp (°C)
R= -H R'= -COOH	III	alkal. Verseifung	85,0	208 - 210 (Zers.)
R = R' = - COOH	VIII	alkal. Verseifung	87,27	228 - 232 (Zers.)
R= -H R'= -C=NOH H	X	Umsetzung mit $NH_2OH \cdot HCl$	91,5	120,5 - 121,5
R= -H R'= -C=NOH CH_3	XVII	Umsetzung mit $NH_2OH \cdot HCl$	77,5	145 -148

1.2.4. Umsetzung von VDM mit wenig aktivierten Dreifachbindungen

Um abschätzen zu können, wo die Grenzen der Additionsfähigkeit von VDM an Dreifachbindungen liegen, wurde auch eine Addition an die weniger aktivierten Acetylenderivate Phenylacetylen (IIo) und das etwas stärker aktivierte 4-Nitro-phenylacetylen (IIp) versucht. In beiden Fällen konnte nach Entfärbung der VDM-Lösung nur annähernd quantitativ nicht umgesetzte Acetylenverbindung und zum Pyrazolgrundkörper cyclisiertes VDM isoliert werden.

1.2.5. Strukturbeweis für die dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazole

Die Analysen, IR- und NMR-Spektren der dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazole stehen mit den angenommenen Strukturen in Einklang. Die Struktur der entstandenen Pyrazolderivate läßt sich NMR-spektroskopisch eindeutig sichern, wenn VDM an nur einseitig substituierte Acetylenderivate addiert wird und 4- oder 3(5)- unsubstituierte Pyrazolderivate entstehen können.

Wie schon durch die Arbeiten von I. L. Finar u. E.F.Mooney [38] bekannt ist, fällt die chemische Verschiebung (s. Tabellen 3, 4 und 5) des C_4-Ringprotons an Pyrazolderivaten in einen charakteristischen von dem des $C_{3(5)}$-Ringprotons verschiedenen Bereich, so daß die Zuordnung der Additionsprodukte von VDM an nur einseitig substituierte Acetylenderivate gut durchgeführt werden kann.

Um die angenommenen Strukturen der dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazole NMR-spektroskopisch sicher zu stellen, wurden eine Reihe analoger, jedoch nicht vinylsubstituierter Pyrazolderivate, die entsprechende funktionelle Gruppen, wie die 3(5)-Vinylpyrazole in 5(3)- oder 4-Stellung des Pyrazolrings tragen, auf bekannten Synthesewegen dargestellt. Ihre NMR-Spektren wurden alle in demselben Lösungsmittel aufgenommen (s. Tabellen 3, 4 und 5). Sie wurden mit denen der 3(5)-Vinyl-pyrazole verglichen. Als interner Standard wurde TMS verwendet. Die Spektren wurden durchweg in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel aufgenommen, wie es I. L. Finar u. a. [38] bereits für Pyrazolderivate vorgeschlagen hatten. In diesem Lösungsmittel sind auch sonst schwer lösliche Pyrazolderivate infolge Protonierung leicht löslich. Im Vergleich zu Lösungsmitteln

wie CCl_4 sind die Signale der Ringprotonen aufgrund dieser Protonierung alle etwa um 0,7 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Die eindeutige Zuordnung (s. Tabellen 3, 4 und 5) der Pyrazolderivate aufgrund ihrer NMR-Spektren gelingt aus den erwähnten Gründen leicht.

Außerdem ist, wie schon lange bekannt [39], die 3- und 5-Stellung des Pyrazolrings chemisch identisch, da über eine starke Wasserstoffbrückenbindung -NH·····N= von einem Pyrazolring zum zweiten eine sehr schnelle Tautomerisierung stattfindet.

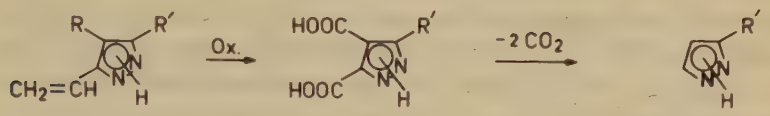
Im unsubstituierten Pyrazol findet man daher nur drei Arten von Protonen: das -NH-Proton (Singluett) und als A_2B-Spektrum das C_4-Proton (Dublett) und die beiden $C_{3(5)}$-Protonen als Dublett mit doppelter Intensität.

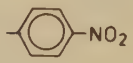
Bei der Addition von VDM an Dreifachbindungen wird die eine 3(5)-Stellung des Pyrazolrings, wie sich trivial ergibt, durch die Vinylgruppe substituiert. Trägt die Acetylenverbindung nur einen Substituenten, kann er nach der Addition in die 5(3)-Stellung oder in die 4-Stellung des Pyrazolrings zu stehen kommen. Da sich die chemischen Verschiebungen für das C_4-Proton und das $C_{3(5)}$-Proton in charakteristischer Weise unterscheiden (s. Tabellen 3, 4 und 5) kann die Struktur dieser Pyrazolderivate eindeutig aus dem NMR-Spektrum abgelesen werden.

Schwieriger gestaltete sich der Strukturbeweis für die vollsubstituierten 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate, die sich bei der Addition von VDM an zweifach substituierte Acetylenderivate bilden.

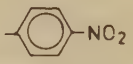
Für die Verbindungen V, XIII und XVI erfolgte der Strukturbeweis auf chemischem Wege. Nach der von I. Tabushi u. a. [24] angewandten Methode zur Oxidation von 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-nitril wurden V, XIII und XVI zu den entsprechend

Pyrazoldicarbonsäuren oxydiert, die dann durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zu den einfach substituierten Pyrazolderivaten decarboxyliert wurden.



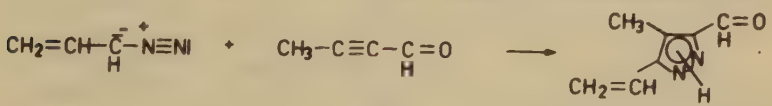
V R = $-COOC_2H_5$; R' = 

XIII R = $-\underset{H}{C}=O$, R' =

XVI R = $-\underset{H}{C}=O$; R' = 

Die entstandenen Phenyl-pyrazolderivate wurden anhand ihres Schmelzpunktes, ihrer Analyse und ihres NMR-Spektrums charakterisiert. Die NMR-Spektren von V, XIII und XVI stehen in Einklang mit der chemisch bewiesenen Struktur.

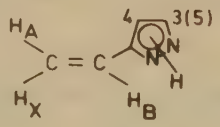
Im Falle des 4-Methyl-3(5)-vinyl-pyrazol-aldehyds-(5(3)) (XII) läßt sich die Struktur chemisch nicht so einfach wie bei V, XIII und XVI beweisen.



IIg XII

Da jedoch für die Addition von VDM an einfach substituierte Dreifachbindungen die Gültigkeit der Regel von K. v. Auwers u. O. Ungemach [31] (s. Seite 23) ohne Ausnahme bestätigt wer-

den konnte, wurde angenommen, daß im Fall der Addition von Methylacetylenderivaten diese auch nur nach der oben genannten Regel erfolgt. Die hiernach für XII angenommene Struktur läßt sich auch NMR-spektroskopisch erhärten. Tabelle 6 zeigt die chemische Verschiebung der Vinyl-protonen aller dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate. Die Lage der Signale der einzelnen Protonen und die Kopplungskostanten lassen sich durch die Auswertung des Spektrums der Vinylgruppe als ABX-System erhalten.



Es zeigt sich (s. Tabelle 6) beim Vergleich der chemischen Verschiebung der H_B-Protonen der Vinylgruppe, daß diese in charakteristischer Weise um etwa 15 - 20 Hz zu niedrigerem Feld verschoben ist, wenn die Carbonylgruppe in 4-Stellung statt in 5(3)-Stellung des Pyrazolrings steht. Dies ist wohl auf den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe zurückzuführen, der sich auf das H_B-Atom der Vinylgruppe stärker auswirkt, wenn die Carbonylgruppe in Nachbarstellung steht. Die chemische Verschiebung des H_B-Atoms der Verbindung XII liegt nun in dem Bereich, in dem sie zu erwarten ist, wenn die Carbonylgruppe in 5(3)-Stellung des Pyrazolrings steht. Dies legt ebenfalls die für XII angenommene Struktur nahe.

Tabelle 3 : NMR-Spektren der Pyrazol-carbonsäuren und ihrer Derivate in CF_3COOD. δ_{TMS} (ppm); J (Hz)

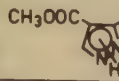
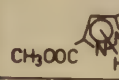
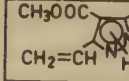
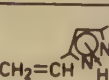
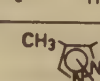
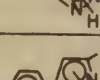
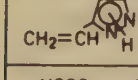
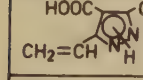
Pyrazolderivat	$C_{3(5)}$ Intensität	C_4	$C_{5(3)}$	Literatur
	8,48(s) 7	(4,10(s)) (4,16(s)) 43		
	(4,17(s)) 27	7,67(s) 4,5	(4,17(s)) 27	
	(5,87-7,06(m)) 21	(4,11(s)) (4,16(s)) 44		
	8,36(d) J=3 5,2	7,44(d) J=3 5,2	(1,63(t) J=7) 17 (4,70(q) J=7) 11	
	(6,06-6,88(m)) 13	7,40(s) 4,5	(1,53(t) J=7) 14 (4,67(q) J=7) 8,5	
	8,16(s) 8,5	(2,56(s)) 25	(1,55(t) J=7) 26 (4,70(q) J=7) 17	
	8,36(s) 5,2	(7,58(s)) 28	(1,40(t) J=7) 16 (4,60(q) J=7) 10	
		7,56(s)	(1,54(t)) (4,68(q))	J.Elguero u.a.[65]
	(6,09-6,99(m)) 24	7,33(s) 8		
	(5,61-7,39(m))			
	8,80(s)	(1,40(t) J=7) (4,52(q) J=7)	(7,92-8,53(q))	
	(6,12-7,39(m)) 21,5	(1,34(t) J=7) 21 (4,50(q) J=7) 14	(7,88-8,56(q)) 27	

Tabelle 4 : NMR-Spektren der Pyrazol-aldehyde und Pyrazolyl-ketone in CF_3COOD. δ_{TMS} (ppm); J (Hz)

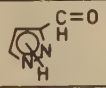
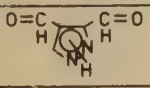
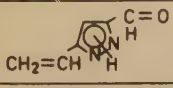
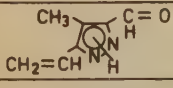
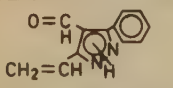
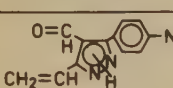
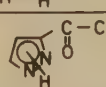
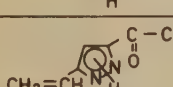
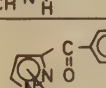
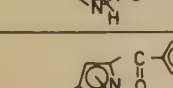
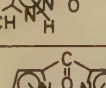
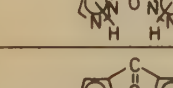
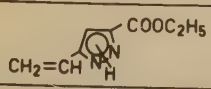
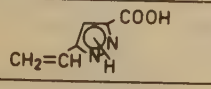
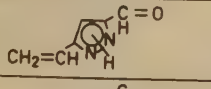
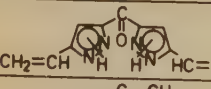
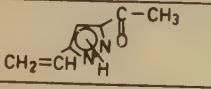
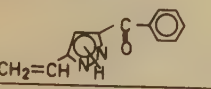
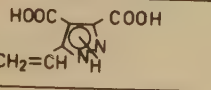
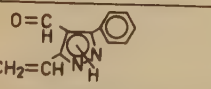
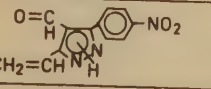
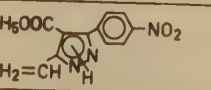
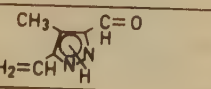
Pyrazolderivat	$C_{3(5)}$ Intensität	C_4	$C_{5(3)}$
	8,33(d) J=3 10,5	7,44(d) J=3 10,0	(10,18(s)) 9,0
	8,73(s) 8	(10,50(s)) 15	
	(6,03-6,90(m)) 23,5	7,41(s) 7,5	(10,12(s)) 7,5
	(6,08-6,87(m)) 21,5	(2,62(s)) 22	(10,23(s)) 7,5
	(5,87-7,39(m)) 20,5	(10,08(s)) 7	(7,73(s)) 36
	(6,15 -7,35(m)) 21,5	(10,08(s)) 7	(7,95 -8,53(q)) 30
	8,34(d) J=3 8,2	7,47(d) J=3 8,5	(2,87(s)) 26
	(6,07-6,95(m)) 26	7,40(s) 9	(2,85(s)) 27
	8,44(d) J=3 6,5	7,38(d) J=3 7	(7,70 -8,20(m)) 34
	(6,11-6,96(m)) 25,5	7,40(s) 8,5	(7,50 -8,25(m)) 41
	8,16(d) J=3 11,2	7,48(d) J=3 11,5	
	(5,88-6,83(m)) 40	7,41(s) 13	

Tabelle 5 : NMR-Spektren einfacher Pyrazol-derivate in CF_3COOD. δ_{TMS}(ppm); J (Hz)

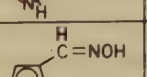
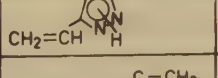
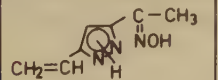
Pyrazolderivate	$C_{3(5)}$ Intensität	C_4	$C_{5(3)}$	Literatur
	8,24(d)	6,94(d)	8,24(d)	I.L.Finar u.a. 38). Standard: TMS
	8,32(d) J=3 6	7,24(d) J=3 6	(8,17-8,62(q)) 25	
	8,17(d) J=3 6,5	7,07(d) J=3 5,5	(7,42-7,95(m)) 32	
	8,33(s) 8	(7,35-7,78(m)) 14	8,33(s) 8	

Tabelle 6 : NMR-Spektrum der Vinylgruppe der 3(5)-Vinylpyrazole in CF_3COOD. δ_{TMS}(Hz); J (Hz)

Pyrazolderivate	H_X (d)	H_A (d)	H_B (q)	J_{AX}	J_{BX}	J_{AB}
	363,5	382,2	412,8	-0	11,0	17,0
	361,75	380,7	413,8	-0	11,0	17,5
	365,5	384,4	416,6	-0	11,0	17,3
	352,75	373,4	410,2	-0	10,5	17,3
	364,5	384,1	414,9	-0	10,5	16,9
	366,5	385,4	417,6	-0	11,0	17,3
	352,25	370,0	424,0	-0	11,5	18,0
	356,75	374,9	443,1	-0	11,5	18,0
	372,75	396,2	443,6	-0	11,5	18,0
	369,25	391,3	441,25	-0	11,5	18,0
	367,0	385,4	443,4	-0	11,5	18,0
	364,75	378,5	412,5	-0	11,5	17,5

Für das Oxim (XI) des 3(5)-Vinyl-pyrazol-aldehyds-(5(3)) läßt das NMR-Spektrum (Tabelle 7) leicht das Vorliegen zweier Isomerer erkennen. Man erhält zwei Signale für das Formyl-proton etwa gleicher Intensität, die 0,62 ppm auseinander liegen. Im übrigen treten auch die Signale für das 4-H des Pyrazols und der Protonen der Vinylgruppe alle doppelt auf. W.D.Phillips [40] erkannte bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Aldoximen, daß die Signale der Formyl-protonen des syn- und anti-Isomeren um etwa 0,6 - 0,7 ppm auseinander liegen, wobei sich das Signal der anti-Form bei höherem Feld befindet. Ein analoges Ergebnis findet man auch bei XI. Ein Vergleich mit dem Oxim des nicht vinyl-substituierten Pyrazol-aldehyds-3(5) (XXII) bestätigt dies noch. Auch hier wurden NMR-spektroskopisch die beiden Isomeren nachgewiesen, wenn auch in einem anderen Mengenverhältnis. Die Lage der Signale der entsprechenden Formyl-protonen des syn- und anti-Oxims ist analog wie bei XI (s. 1.3.1.).

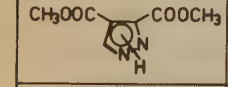
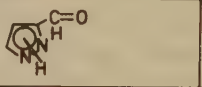
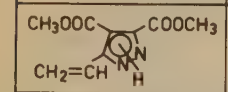
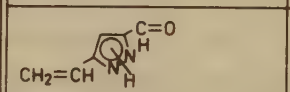
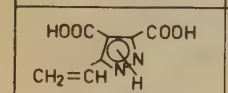
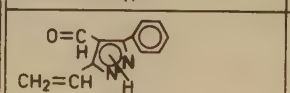
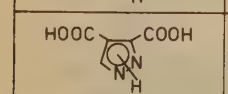
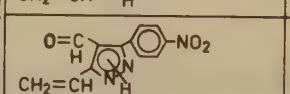
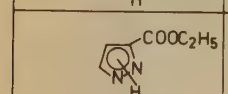
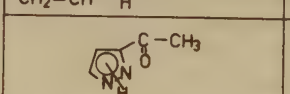
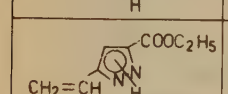
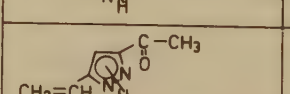
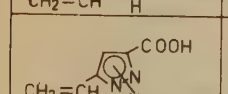
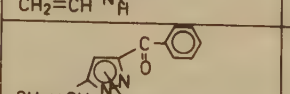
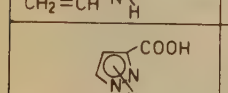
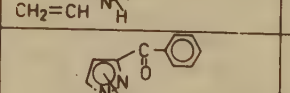
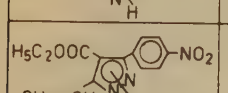
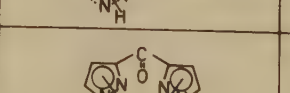
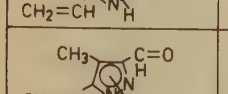
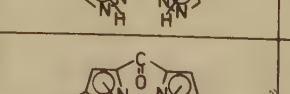
Tabelle 7 : NMR-Spektren der Oxime von X, XVII und Pyrazol-aldehyd-(3(5)) in CD_3CN. δ_{TMS}(ppm); J (Hz)

Pyrazolderivat	$C_{3(5)}$ Intensit.	C_4	$C_{5(3)}$	-OH -NH
	7,64(d) J=2,5 13	6,81(d) J = 2,5 12,5 6,56(d) J = 2,5 2	(7,52(s)) anti 15 (8,32(s)) syn 2	? ?
	Zwei ABX-Systeme der Vinylgruppen	6,85(s) anti ? 6,63(s) syn ?	(7,46(s)) anti 9 (8,08(s)) syn 9	8,47-10,05(m) 35
	(5,32 - 6,68(m)) 34,5	6,64 (s) 11,5	(2,20(s)) 32,5	?

In Tabelle 8 sind die IR-Banden der charakteristischen funktionellen Gruppen der untersuchten Pyrazolderivate angegeben.

Sie stehen gleichfalls in Einklang mit den angenommenen Strukturen.

Tabelle 8 : Charakteristische Banden in den IR-Spektren der dargestellten Pyrazol-derivate.

Pyrazolderivat	Carbonylbande (cm^{-1})	Pyrazolderivat	Carbonylbande (cm^{-1})
	1745 - 1755 1700		1685
	1750 1710		1695
	1708 1540		1660
	1705 1550		1630
	1700		1665
	1725		1655
	1710 -1720		1620
	1700 -1730		1645
	1720		1650
	1680		1660

1.3. Umsetzung von Diazomethan mit aktivierten Acetylenderivaten

Additionen von DM an aktivierte Dreifachbindungen sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben. Es wurden hier einige noch nicht mit DM umgesetzte Dreifachbindungen mit diesem umgesetzt. Es konnten daher sowohl nicht vinyl-substituierte Pyrazolderivate für den NMR-spektroskopischen Vergleich mit den 3(5)-Vinyl-pyrazolderivaten erhalten, wie auch diese Pyrazolderivate auf ihre Eignung als Chelatbildner geprüft werden. Weiterhin konnten die entsprechenden Additionen der Dreifachbindungen an VDM mit den Additionen an DM verglichen werden.

Die Umsetzungen wurden bei 0 °C durchgeführt. Man ließ die ätherische Diazomethanlösung zum in Äther oder THF gelösten Acetylenderivat zutropfen. Bei den weniger reaktiven Dreifachbindungen - ersichtlich an der langsamen Entfärbung der gelben Diazomethanlösung - wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur bis zwei Wochen stehengelassen.

1.3.1. Darstellung und Eigenschaften der erhaltenen Pyrazolderivate

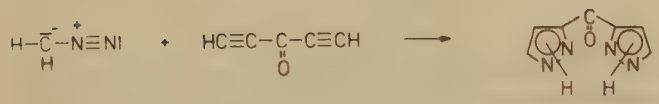
Durch Addition von IIf an DM wurde, wie von R. Hüttel [37] beschrieben, Pyrazol-aldehyd-(3(5)) erhalten. Um einen potentiellen Komplexbildner zu synthetisieren, wurde aus ihm durch Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid das Oxim dargestellt. Nach seinem NMR-Spektrum (s. Tabelle 7) besteht es zu 88 % aus dem anti-Oxim und zu 12 % aus dem syn-Isomeren (s. Strukturbeweis für XI im Kapitel 1.2.5.).

Die Additionen von IIa, IIe und IIn an DM führen in guter Ausbeute entsprechend der Regel von K. v. Auwers u. O. Ungemach [31]

zu den Pyrazolderivaten XXII, XXIII und XXIV.

IIa R = $-COOC_2H_5$ XXII

III R = $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ XXIII



IIn XXIV

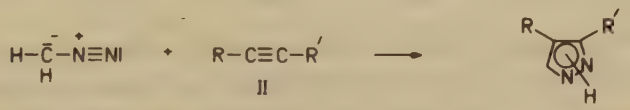
Die Addition von DM an Propiolsäure-methylester wurde in anderer Weise von H. Reimlinger [41] bereits in der Literatur - mit geringerer Ausbeute - beschrieben. Die Darstellung von XXIII beschrieb A. N. Nesmeyanov [42] durch Umsetzung von DM mit Chlorvinyl-methyl-keton.

Im Gegensatz zum VDM läßt sich, wie auch von W. Kirmse u.a.[43] erkannt wurde, IIo an DM addieren. Es wurden in analoger Weise wie bei diesen Autoren beide möglichen Isomeren Phenyl-pyrazole erhalten. Im Gegensatz zu diesen Autoren wurde jedoch das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet und ein Substanzgemisch, in dem 4-Phenyl-pyrazol (XXV) und 3(5)-Phenyl-pyrazol (XV) im Mengenverhältnis 1 : 19 enthalten war, erhalten, was aufgrund der Intensitäten der entsprechenden Signale (s. Tabelle 9) im NMR-Spektrum des Gemisches gezeigt werden konnte.

Tabelle 9 : NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Addition von DM an Phenylacetylen in CF_3COOD.
δ_{TMS}(ppm); J (Hz)

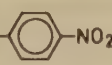
Substanz	$C_{3(5)}$	Intensität	C_4		$C_{5(3)}$	
XV	8,19 (d)		7,09(d)		(7,42-7,92(m))	
	J=3	16	J=3	17		88
+XXV	8,42(s)	1				

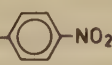
Von Interesse war, ob auch das stärker aktivierte IIp beide isomeren 4-Nitro-phenyl-pyrazole mit DM liefern würde. Es konnte jedoch nur ein Isomeres, und zwar wie zu erwarten, das 3(5)-(4-Nitro-phenyl)-pyrazol (VII) in 92,5 % Ausbeute erhalten werden. Die Addition richtet sich somit hier wieder ohne Ausnahme nach der Regel von K.v.Auwers u. O.Ungemach [31].



IIo R = ; R′ = −H XXV

IIo R = −H ; R′ = XV

IIp R = −H ; R′ =  VII

IId R = $-COOC_2H_5$; R′ =  XXVI

Durch die Arbeiten von K. v. Auwers u. O. Ungemach war bekannt, daß sich DM an IIc in der Weise addiert, daß ähnlich wie bei IIo beide möglichen Isomeren entstehen, wenn auch hier etwa im gleichen Mengenverhältnis. Es war in diesem Zusammenhang interessant, ob durch etwas veränderte elektronische bei gleichbleibenden sterischen Verhältnissen die Addition anders verlaufen würde, ähnlich wie beim Übergang vom IIo zu IIp. Es wurde daher DM auch an IId addiert. In 46,4 % Ausbeute entsteht hierbei 3(5)-(4-Nitro-phenyl)-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (XXVI), dessen Struktur durch Verseifung und anschliessende Decarboxilierung zum bekannten VII, das auch durch Addition von DM an IIp entsteht (s.Seite 43), bewiesen werden konnte. Merkwürdigerweise wird für XXVI ein anderer Schmelzpunkt (187 - 188,5 °C) gefunden - auch nach mehrfacher Umkristallisation und DC-Reinheit - als S. Cusmano [44] angegeben hatte (215 °C). Daher wurde ein chemischer Strukturbeweis für diese an sich bekannte Verbindung durchgeführt. Der Ester wurde verseift und anschliessend zu VII decarboxyliert, dessen Struktur NMR-spektroskopisch gesichert wurde.

Aus der Mutterlauge der Darstellung von XXVI liessen sich durch fraktionierte Kristallisation vier Fraktionen erhalten. Die fraktionierte Kristallisation erreichte es, daß nach der Auftrennung in drei Fraktionen ein Paar von jeweils zwei verschiedenen Verbindungen, in einer Fraktion jedoch nur eine Verbindung, vorlag. Eine weitere Auftrennung konnte nicht erreicht werden. Die NMR- und Massenspektren dieser Verbindungsgemische (s. Tabelle 10) zeigten, daß in den Gemischen XXVI, zwei verschiedene N-methylierte Pyrazolderivate und ein Isomeres von XXVI vorlagen. Die Bildung N-methylierter Produkte konnte bei der relativ langsamen Addition von DM an IId erwartet werden. Analog fanden K. v. Auwers und O. Ungemach [31] auch bei der langsam verlaufenden Addition von DM an Tetrolsäureester neben dem 4-Methyl-pyrazol-carbonsäureester-(3(5)) auch die beiden isomeren N-Methylderivate.

Das Auftreten des Isomeren von XXVI zeigt, daß bei der Addition ähnliche Verhältnisse wie bei der Addition von Phenylpropiolsäureester an DM auftreten. Es bildet sich jedoch XXVI in wesentlich größerer Ausbeute, da die Addition in dieser Richtung jetzt nicht nur sterisch sondern auch elektronisch stärker begünstigt ist.

Tabelle 10 : NMR- und MS-Spektren der Gemische der Nebenprodukte bei der Addition von DM an 4-Nitrophenyl-propiolsäure-äthylester (IId)

Fraktion	DC	NMR				MS
11 Substanz 1	Zwei	$-NCH_3$ 4,35(s)				Molpeak 275
Substanz 2	Flecke					Molpeak 260
12 XXVI	Zwei	Spektrum identisch mit dem von XXVI (s.Tab. 3). Keine $-NCH_3$-Gruppe vorhanden.				Molpeak 260 Kein Peak bei 275 vorhanden
Substanz 2	Flecke	Zwei AA'BB'-Spektren der 4-Nitrophenyl-gruppe				
31		$C_{3(5)}$	C_4	$C_{5(3)}$	$-N-CH_3$	
Substanz 3	Ein Fleck nicht ident. mit Subs.1	8,33(s)	(1,28(t)) J=7 (4,52(q)) J=7	(7,66 - 8,53(q))	4,56(s)	Molpeak 275
41 Substanz 1	Zwei	Alle Signale des Spektrums von Substanz 3. Außerdem noch das Signal einer zweiten $-NCH_3$-Gruppe 4,14(s)				Molpeak 275
Substanz 3	Flecke					

Erläuterung zu Tabelle 10 : Das DC zeigt, daß in Fraktion 11 zwei Verbindungen enthalten sind, wobei die eine (Substanz 1) nach NMR- und MS-Spektrum aus einem N-Methyl-pyrazolderivat besteht und die andere(Substanz 2) ein nicht N-methyliertes

Pyrazolderivat darstellt, das isomer aber nicht identisch mit XXVI ist (4-(4-Nitro-phenyl)-pyrazol-carbonsäure-(3(5))-äthylester (XXI)).

Das DC von Fraktion 12 zeigt, daß auch hier zwei Verbindungen enthalten sind, wovon die eine mit XXVI identisch ist. Das NMR- und MS-Spektrum bestätigt diesen Befund. Die andere Verbindung ist identisch mit Substanz 2.

Das DC von Fraktion 31 zeigt, daß nur eine Verbindung enthalten ist (Substanz 3), die nach NMR- und MS-Spektrum aus einem N-methyliertem Pyrazolderivat besteht, das nicht mit Substanz 1 identisch ist.

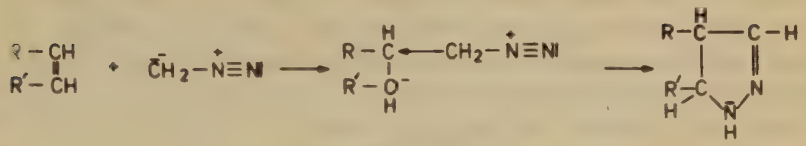
Das DC von Fraktion 41 läßt zwei Substanzen erkennen. Die eine ist mit Substanz 1, die andere mit Substanz 3 identisch. Dieser Befund steht in Einklang mit dem NMR- und MS-Spektrum dieses Gemisches.

Die Strukturen der Umsetzungsprodukte von DM mit den erwähnten Acetylenderivaten wurden durch Analyse und NMR-Spektren (s. Tabellen 3, 4 und 5) gesichert. Sie zeigen auch die für ihre Struktur charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen im IR-Spektrum (s. Tabelle 8).

1.4. Vergleichende Diskussion der 1.3-dipolaren Addition von Diazomethan und Vinyldiazomethan an aktivierte Dreifachbindungen

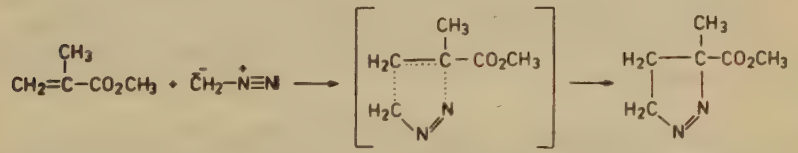
Die Addition von Diazoalkanen an aktivierte Dreifach- und Doppelbindungen ist nach der Definition von R. Huisgen [45] als 1.3-dipolare Addition zu betrachten. Der früher von B. Eistert [29] für die Addition von Diazoalkanen an Doppelbindungen formulierte asynchrone Mechanismus in zwei Schritten

ist durch die kinetischen Untersuchungen von R. Huisgen [46] widerlegt worden.



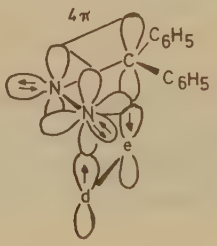
Eine asynchrone Reaktion mit dem intermediär auftretenden stark polaren Zwischenprodukt sollte eine erhebliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsmittelpolarität aufweisen, was bei der oben genannten Reaktion nicht der Fall ist.

Dagegen steht die von R. Huisgen formulierte Mehrzentren-1.3-addition (1.3-dipolare Cycloaddition) - hier formuliert für die Reaktion DM mit Methylmethacrylat - in Einklang mit der gefundenen geringen Abhängigkeit der RG von der Lösungsmittelpolarität und der nachgewiesenen großen negativen Aktivierungsentropie.



R. R. Firestone [47] formulierte vor kurzem einen Mechanismus für 1.3-dipolare Additionen über einen Zweischrittmechanismus mit einem diradikalischen Zwischenprodukt, wie er etwa bei der 1.4-dipolaren Addition am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion von G. B. Kistiakowsky u. a. [48] diskutiert wurde. Jedoch konnte R. Huisgen [30b] auch diesen mechanistischen Vorschlag in der Folge widerlegen.

Nach dem Modell von R. Huisgen [30b] verläuft der Mechanismus der 1.3-dipolaren Addition über einen cyclischen Übergangszustand, in dem nicht alle fünf Zentren des 1.3-Dipols und des Dipolarophilen in einer Ebene liegen, sondern entsprechend der MO-Theorie über einen Zustand der durch folgende Skizze wiedergegeben wird.



Hier liegen die vier π-Elektronen des 1.3-Dipols und die zwei π-Elektronen des Dipolarophilen in zwei verschiedenen Ebenen. Über diesen cyclischen Übergangszustand wird unter Umwandlung zweier π-Bindungen in zwei neue σ-Bindungen ein Fünfring gebildet. Bei der Umbildung der π-Bindungen in σ-Bindungen bei der Addition geht eine Umhybridisierung der p- in sp^3- oder sp^2-Orbitale vor sich, wobei im Fall der Addition an Dreifachbindungen das mittlere Diazoalkan-stickstoffatom sich aufrichtet bis es die Ebene des endgültig entstehenden Fünfrings erreicht.

Wodurch unterscheiden sich nun die 1.3-dipolaren Additionen von Diazoalkanen an Dreifachbindungen im Hinblick auf die verschiedenen Ausgangsverbindungen? Es treten Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit und in der Richtung der Addition auf.

Für die Aktivität des dipolarophilen Systems ist entscheidend die elektrophile Kraft gegenüber dem nucleophilen 1.3-Dipol. Das heißt, je mehr die Substituenten an der Dreifachbindung eine elektronenabziehende Wirkung auf die Dreifachbindung ausüben, desto schneller wird diese sich an das Diazoalkan addieren.

Für die Orientierung bei der Addition ist nach R.Huisgen [30a] entscheidend die Stabilisierung von Partialladungen im Übergangszustand der 1.3-dipolaren Addition. Die Additionsprodukte bilden sich somit in kinetisch kontrollierter Reaktion. Der genannte Effekt kann aber nur zum Tragen kommen, wenn die Bildung der beiden neuen σ-Bindungen nicht völlig synchron verläuft. Wenn dieser Fall eintritt, wird ein Zentrum des Dipolarophilen zum Träger einer positiven oder negativen Partialladung, die durch benachbarte Substituenten übernommen werden kann, was eine Senkung des Aktivierungsberges für die Addition in eine bestimmte Richtung zur Folge hat.

Nach R. Huisgen [30a] ist dies jedoch nicht der einzige elektronisch durch den Substituenten an dem Dipolarophil bewirkte Effekt. Auch die durch den Substituenten hervorgerufene Polarisierbarkeit der π-Elektronen des Dipolarophils erhöht dessen Bereitschaft zu einer 1.3-dipolaren Mehrzentren-Addition.

Sehr wichtig können nach R. Huisgen [30a] und R. Hüttel [49] sterische Einflüsse der Substituenten des Dipolarophilen wie auch des 1.3-Dipols werden, da die Anforderungen an Orientierung und Ordnung in dem angenommenen cyclischen Übergangszustand sehr hoch sind, was auch die hohe negative Aktivierungsentropie dieser Reaktion zeigt.

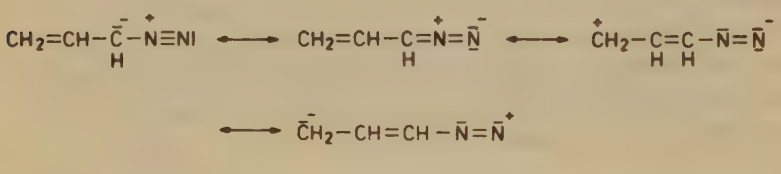
Es ist nach R. Huisgen [30a] in diesem Zusammenhang sehr schwer zu sagen, inwiefern das elektrophile Ende des Dipolarophils mit dem negativen Ende des 1.3-Dipols reagiert. Man bezeichnet diese Verbindungen zwar als Dipole, das nucleophile Ende der Diazoalkane fällt aber deswegen nicht automatisch mit dem Zentrum zusammen, das die größte negative Partialladung trägt. Nach dem Dipolmoment trägt das äußere Stickstoffatom den größeren Teil der negativen Ladung, jedoch ist das carbanionoide Diazoalkan-Kohlenstoffatom nucleophiler als der anionische Stickstoff. Da nun dem Diazoalkan-1.3-Dipol nicht exakt ein elektrophiles oder ein nucleophiles Ende zugeordnet werden kann, ist es schwierig, die Orientierungsphänomene bei der

Addition genau zu deuten. Im augenblicklichen Stadium muß man sich damit begnügen, die gefundenen Tatsachen durch das Zusammenspiel elektronischer und sterischer Faktoren zu deuten.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun zu klären versucht, ob sich das Verhalten von VDM und DM gegenüber den eingesetzten Dreifachbindungen in den Rahmen der bislang beschriebenen Umsetzungen von Diazoalkanen an Acetylenderivate einordnen läßt.

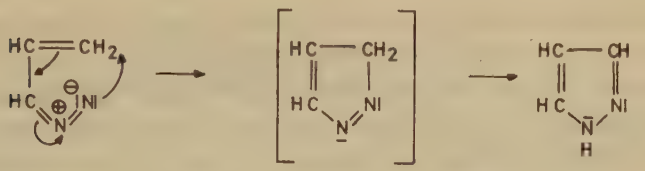
Zwei wesentliche Unterschiede im Vergleich zur Addition des DM oder des Diazoessigesters waren bei den Additionen von VDM zu erwarten. Erstens sollte die Vinylgruppe des VDM die Nucleophilie des Diazokohlenstoffatoms für den Angriff auf die "elektrophile" Dreifachbindung schwächen.

An der Mesomerie des VDM im Grundzustand ist die unten formulierte vierte Grenzformel beteiligt, fanden doch I.Tabushi u. a. [23] auch 1.5-dipolare Additionen des VDM.



Analog erklären T. Sasaki u. a. [50] die gegenüber dem DM verminderte 1.3-dipolare Aktivität des 5-Nitro-furyl-diazomethans durch die Resonanzstabilisierung des Grundzustandes dieser Diazoverbindung durch den in Konjugation stehenden aromatischen Rest und den sterischen Einfluß. Ähnlich ist aus diesen Gründen etwa auch die Aktivität von Diphenyldiazomethan und Diazoessigester herabgesetzt. Ausserdem ist bekannt, daß VDM langsam einer intramolekularen Cyclisierung unterliegt, die sowohl thermisch als auch durch Licht initiiert werden kann.

Nach A. Ledwith u. a. [51] läuft diese Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 50 min. (25 °C) ab.



Durch diese Konkurrenzreaktion bedingt, müssen somit die Reaktionen von VDM mit den Dreifachbindungen - sollen sie zum Erfolg führen - schneller ablaufen, was bei der im Vergleich zum DM geringeren Reaktionsfähigkeit dazu führen kann, daß mit einigen Acetylenderivaten, an die sich DM addiert, keine Umsetzung erfolgt, weil die Reaktion zu langsam ist. Dagegen ist im Unterschied zur Umsetzung mit DM, wo durch überschüssiges DM bei längerem Einwirken eine N-Alkylierung des entstandenen Pyrazolderivats beobachtet werden kann [31], eine solche Reaktion mit dem VDM nicht zu befürchten, da das VDM vorher intramolekular cyclisiert.

Die Additionen werden in der Weise durchgeführt, daß in die noch kalte, ätherische VDM-Lösung die gesamte Menge der entsprechenden Acetylenverbindung (Ansatz meist 1 : 1) zugegeben wird. Dann läßt man im Dunkeln unter Feuchtigkeitsausschluss stehen, wobei sich die Reaktionsmischung ohne merkliche exotherme Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Geschwindigkeit der Addition läßt sich anhand der mehr oder weniger schnellen Entfärbung der vorher tief weinroten VDM-Lösung gut abschätzen. Nach Entfärbung der VDM-Lösung wird nach Abdestillation des Äthers durch Umkristallisation oder Sublimation aufgearbeitet. Meist genügt - im Falle der mit gutem Umsatz verlaufenden Additionen an die stärker aktivierten Acetylenderivate - schon eine einmalige Umkristallisation um aus dem Rohprodukt das analysenreine 3(5)-Vinyl-pyrazolderivat zu erhalten.

1.4.1. Richtung der Addition in Abhängigkeit von den aktivierenden Gruppen

Bei allen bisher bekannt gewordenen Additionen von Diazoalkanen an einseitig substituierte Acetylenderivate, die als Substituenten Gruppen tragen, die einen starken -M-Effekt haben und dadurch die Elektrophilie des ß-C-Atoms der Dreifachbindung stark erhöhen, wie Ester-, Aldehyd- oder Acyl-Gruppe, konnte eine Addition nur nach einer Richtung beobachtet werden. Es addiert sich das Diazoalkan mit seinem Zentrum der größeren Nucleophilie, dem C-Atom (zur Problematik dieser Betrachtung s. Seite 49) an das elektrophile ß-Kohlenstoffatom des Acetylenderivats. Die Orientierung der Addition richtet sich nach dem elektronisch günstigen Fall. Dies entspricht der erwähnten Regel von K. v. Auwers u. O.Ungemach [31].

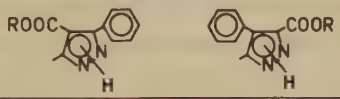
Im Fall von Substituenten, die nur eine geringe Verstärkung der Elektrophilie des ß-Kohlenstoffatoms hervorrufen können (gegenüber der des α-C-Atoms), wie beim Phenylacetylen [43], Propargylalkohol [52] oder F_5S-C≡CH [53] werden beide isomeren Pyrazole entgegen der oben genannten Regel erhalten.

Bei Acetylenderivaten,die auf der einen Seite einen stark aktivierenden Substituenten tragen, auf der anderen aber eine Gruppe, die die elektrophile Aktivität der Dreifachbindung herabsetzt,jedoch von nicht allzu großer Raumerfüllung ist,wie etwa beim Tetrolsäureäthylester erfolgt die Addition - wenn auch langsam - eindeutig am elektrophilen ß-C-Atom. Sie erfolgt also nach elektronischer Begünstigung.

Ein interessanter Fall tritt ein, wenn an der Dreifachbindung zwei aktivierende Gruppen stehen, von denen die eine einen viel geringeren elektronischen Effekt, jedoch eine größere Raumerfüllung als die andere Gruppe hat. Dies ist etwa der Fall beim Phenyl-propiolsäureester. Nach Tabelle 11 ist ersichtlich, daß hier die Additionsrichtung zum Teil umgekehrt wird und zwar eindeutig beim Diphenyldiazomethan [49], schwächer

beim Phenyldiazomethan [49], Diazoessigester [54] und Dimethyldiazomethan [55]. Bei der Addition an DM tritt dies in geringerem Maße ebenfalls auf [31].

Tabelle 11 : Addition von Diazoalkanen an Phenylpropiolsäureester

Diazoalkan	Ausbeute an 		Literatur
$H_2\bar{C}-\overset{+}{N}\equiv N|$	Keine genauen Angaben. Etwa: 1 : 1		K.v.Auwers u.a.[31]
$H_5C_2O\underset{O}{C}-\bar{C}(H)-\overset{+}{N}\equiv N|$	Keine genauen Angaben. Hauptprodukt	Nebenprodukt	E.Buchner u.a.[54]
$\emptyset-\bar{C}(CH_3)-\overset{+}{N}\equiv N|$	48 %	?	R.Hüttel u.a.[49]
$\emptyset-\bar{C}(H)-\overset{+}{N}\equiv N|$	70-75 %	25-30 %	"
$\emptyset-\bar{C}(\emptyset)-\overset{+}{N}\equiv N|$	ausschließlich	—	"
$CH_3-\bar{C}(CH_3)-\overset{+}{N}\equiv N|$	2,5 : 1		M.Franck-Neumann u.a.[55]
$CH_2=CH-\bar{C}(H)-\overset{+}{N}\equiv N|$	0 %	0 %	

Von R. Huisgen [30a] und R. Hüttel u. a. [49] wurde dies auf ein Dominieren des sterischen Effekts für die Additionsrichtung gedeutet (die Raumerfüllung des Phenylrestes ist größer, als die der Methoxycarbonylgruppe). Es wird der schon stark herabgesetzte Anteil des elektronisch begünstigten Additionsproduktes noch kleiner, wenn auch im Diazoalkan die Substituenten voluminöser werden. Von Interesse ist hier, daß im Fall der Addition von Diazoalkanen an Zimtsäureester die Addition eindeutig in die Richtung verläuft, die elektronisch begünstigt ist. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Substituenten bei den Acetylenderivaten auf einer Geraden mit der Dreifachbindung liegen und sich daher auf die durch

sterische Verhältnisse stark beeinflusste Aktivierungsentropie mehr auswirken, da sie im Übergangszustand stärker stören können, als dies bei den substituierten Doppelbindungen der Fall ist.

Bei den hier mit VDM umgesetzten Acetylenderivaten sind die Befunde analog wie bei den in der Literatur beschriebenen Additionen von anderen Diazoverbindungen an diese. Im Fall der einseitig substituierten Dreifachbindungen und dem IIg wurde eine Addition entsprechend dem elektronisch günstigen Fall beobachtet.

Beim IIh und IIj konnten in relativ geringer Ausbeute nur die Additionsprodukte entgegen dem elektronisch günstigen Fall erhalten werden, wofür wohl sterische Gründe verantwortlich zu machen sind. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß nicht auch ausserdem die anderen Isomeren entstanden sind, da es nicht gelang, alle bei der Reaktion entstandenen Produkte quantitativ aufzuarbeiten und zu isolieren. Die Bildung des elektronisch begünstigten Additionsprodukts bei der Reaktion von IId an VDM kann ausgeschlossen werden, da die Reaktionsmischung quantitativ aufgearbeitet werden konnte und ausser V (48,15 % Ausb.) in der erwarteten Menge das eingesetzte, nicht umgesetzte Acetylenderivat wieder isoliert wurde. Es ist verständlich, daß hier dieses Produkt noch stärker begünstigt ist, als das andere Isomere, da im Vergleich zum Phenylpropiolsäureester durch die in den Phenylrest in 4-Stellung eingeführte Nitrogruppe die Addition in der erhaltenen Richtung neben der gleichen sterischen auch eine verstärkte elektronische Begünstigung erfährt. Es ist jedoch zu fragen, warum die Addition von VDM an IId möglich ist, obwohl die Wirkung des 4-Nitro-phenylrestes allein auf das ß-C-Atom der Dreifachbindung so gering ist, daß etwa beim IIp keine Addition eintritt, obgleich hier eine noch günstigere sterische Gegebenheit wegen des Fehlens der Estergruppierung vorliegt. Entschieden muß die Estergruppierung mit ihrem -I-Effekt die Elektrophilie des benachbarten α-C-Atoms so erhöhen, daß

eine Addition eintritt. Andererseits ist der -M-Effekt der Estergruppe nicht groß genug, um die sterische Hinderung für die Addition nach dem elektronisch günstigeren Fall überzukompensieren.

Im Fall der hier durchgeführten Additionen von DM an Dreifachbindungen, wurde gefunden, daß IIp sowohl in sehr viel besserer Ausbeute (92,5 %) als IIo wie auch mit einheitlicher Orientierung addiert wird. Bei der Reaktion von IIo ist die Ausbeute wesentlich geringer und man erhält als Nebenprodukt in geringer Ausbeute auch XXV. Die eingeführte Nitrogruppe erhöht die elektrophile Kraft der Dreifachbindung und lenkt die Addition eindeutig in den elektronisch begünstigten Fall. So konnte erwartet werden, daß die Addition von DM an IId entsprechend dem sterisch und auch elektronisch - im Verlgeich zu IIc - günstigeren Fall verlaufen und zu XXVI führen würde. In der Tat konnte dieses Produkt in 46,3 % Ausbeute isoliert werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigte jedoch, daß neben zwei isomeren N-Methyl-verbindungen auch in geringerer Menge das Isomere von XXVI entstand. Da eine vollständige Trennung der genannten Nebenprodukte nicht gelang, konnte den isomeren N-Methylderivaten keine Struktur zugeordnet werden. Für das isomere, nicht N-substituierte Produkt (XXXI) ergibt sich die Struktur trivial,da es andere Signale im NMR-Spektrum und andere R_f-Werte im DC zeigt als XXVI. Über die Ausbeute von XXXI konnte keine genaue Aussage gemacht werden. Sie ist jedoch auf alle Fälle wesentlich geringer als die von XXVI.

1.4.2. Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Bedeutung für die Ausbeute bei der Addition von Vinyldiazomethan

Einen großen Einfluß auf die Ausbeute der entstehenden Produkte bei der Addition von VDM an Dreifachbindungen hat die Tatsache, daß das Diazoalken im Verlauf eines Tages quantitativ zum Pyrazolgrundkörper intramolekular cyclisiert (s. Seite 51).Sollen nun die Additionen zum Ziel führen, müssen sie daher mit einer

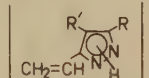
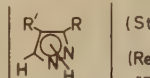
größeren Geschwindigkeit ablaufen, als die Autocyclisierung. Die Umsetzung mit weniger stark aktivierten Dreifachbindungen führen daher nicht zum Ziel.

Im Gegensatz dazu ist DM längere Zeit haltbar, so daß auch wenig aktivierte Dreifachbindungen die Zeit haben, in langsamer Reaktion zu reagieren. Natürlich ist dies ebenfalls durch die, wenn auch größere, Lebensdauer des DM begrenzt.

VDM gestattet es wegen seiner intensiven Farbe und durch die gegenüber dem DM verminderte Reaktionsgeschwindigkeit bedingt, den Ablauf der Additionen leichter grob quantitativ anhand der Entfärbungsgeschwindigkeit der roten VDM-Lösung zu verfolgen. Außerdem konnten alle Reaktionen unter etwa gleichen Bedingungen durchgeführt werden, da im Gegensatz zum DM auch die Additionen von stark aktivierten Dreifachbindungen nicht so schnell verlaufen, daß eine starke Kühlung nötig gewesen wäre. Es konnte die Gesamtmenge der Acetylenderivate auf einmal zur VDM-Lösung gegeben werden. Die Reaktionsmischung konnte man dann langsam auf Raumtemperatur kommen lassen.

Die Aktivität der Dreifachbindung ließ sich ausser durch die Entfärbungsgeschwindigkeit auch durch die Ausbeuten der entstandenen 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate abschätzen. Bei den stark aktivierten Dreifachbindungen verläuft die Addition viel schneller als die Autocyclisierung des VDM. Die Ausbeuten an 3(5)-Vinyl-pyrazolderivaten liegen daher sehr hoch. Bei den weniger stark aktivierten Dreifachbindungen liegen die Ausbeuten bei 5 - 50 %. Bei den schwach aktivierten Acetylenderivaten erhält man überhaupt kein 3(5)-Vinyl-pyrazolderivat, sondern man kann in guter Ausbeute das Autocyclisierungsprodukt Pyrazol erhalten.

Tabelle 12 : **Ausbeuten, Richtung und Geschwindigkeiten der Addition von VDM und DM an verschiedene Acetylenderivate**

Acetylenderivat II $R-C\equiv C-R'$	Erhaltene Pyrazole m. VDM Ausbeuten (%) 		Dauer der Reaktion mit VDM (Stdn.) (Reaktionstemperatur (°C))	Erhaltene Pyrazole m. DM Ausbeuten (%) 		Dauer der Reaktion mit DM (Stdn.) (Reaktionstemperatur (°C))	Literatur
(a) R=H $R'=COOC_2H_5$	63,0	0	~6 (20)	82,6	0	Sehr schnell. (0)	
(b) $R=CH_3$ $R'=COOC_2H_5$	0	0	(20)	Hauptmenge + N-methyl. P.	0	Zwei Tage (20)	31)
(c) $R=COOC_2H_5$ R'=	0	0	(20)	?	?	Über Nacht (0)	31)
(d) $R=COOC_2H_5$ R'=	48,2	0	>5 <11 (20)	43,6	?	Mehere Stdn. (0)	
(e) $R=R'=COOCH_3$	81,4		~1 (20)	~100		Sehr schnell. Keine genauen Angaben. (0)	69)
(f) R=H R'=	83,1	0	~0,5 (20)	88	0	Sehr schnell. (0)	37)
(g) $R=CH_3$ R'=	24,7	?	>4 <20 (20)				
(h) R= R'=	7,0	?	>4 <20 (20)				
(j) R= R'=	22,3	?	>7 (20)				
(k) $R=CH(OC_2H_5)_2$ = R'	0	0	(20)	84	0	Acht Tage. (20)	90)
(l) R=H R'=	94,2	0	>3 <5 (20)	93,4	0	Schnell. (0)	
(m) R=H R'=	85,0	0	>3 <5 (20)	84 95	0	12 (0-5)	70) 71)
(n) R=H R'=C≡C-C(O)-C≡CH	XX: 86,2		<16 (20)	XXIV: 57,6		<18 (0)	
(o) R=H R'=	0	0	(20)	46,4	2,4	14 Tage. (20)	43)
(p) R=H R'=	0	0	(20)	92,5	0	14 Tage. (20)	

Die Tabelle 12 zeigt eine Gegenüberstellung der Dauer der Entfärbung der VDM-Lösung und der Ausbeuten an 3(5)-Vinyl-pyrazolen. Daneben sind Dauer der Reaktion und die Ausbeuten der durch Addition von DM an aktivierte Dreifachbindungen erhaltenen Pyrazole angegeben. Neben den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen wurden auch die anderer Autoren berücksichtigt.

R. Huisgen [46] untersuchte kinetisch die Addition von Diphenyldiazomethan an Dreifachbindungen und erkannte, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Acetylenen in folgender Weise unterscheiden:

Tabelle 13 :

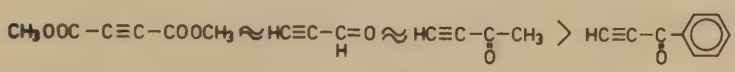
Alkine	10^5 k (1/Mol sec) (40 °C DMF)
Phenylacetylen	1,18
Propinal-di-n-propylacetal	2,22
Phenyl-propiolsäureäthylester	3,33
Propiolsäuremethylester	1065
Acetylendicarbonsäure-diäthylester	9680

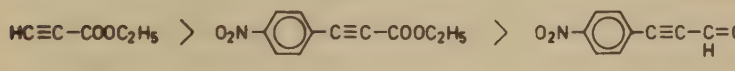
Er fand für die Aktivität eines olefinischen Dipolarophilen eine Abhängigkeit der RG von den Substituenten in folgender Abstufung:

Was die bisher beschriebenen Ergebnisse bei der Addition von DM an Acetylenderivate angeht, kann man eine analoge Reaktivitätsreihe abschätzen, wenn auch kinetische Untersuchungen fehlen. Die aktivsten Dreifachbindungen verlangen bei der Addition gute Kühlung und die gelbe DM-Lösung wird in Minuten entfärbt. Bei den weniger aktiven Acetylenderivaten wie etwa IIo

oder IIk bedarf die Reaktion auch bei Raumtemperatur mehrerer Tage oder wie beim Acetylen dazu noch eines großen Überschusses an Dreifachbindung.

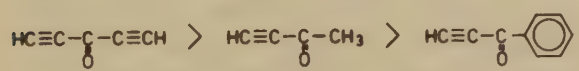
Beim VDM konnte hier ebenfalls eine analoge Aktivitätsabstufung gefunden werden.

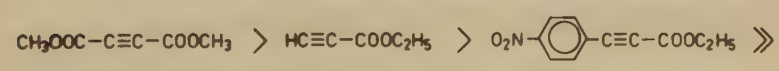


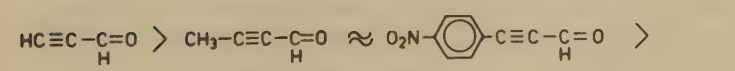


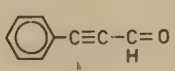
Weniger stark aktivierte Acetylenderivate setzen sich mit VDM aus den genannten Gründen nicht mehr um.

Interessant ist auch die Abstufung der Aktivität vergleichbarer Acetylenderivate bei der Reaktion mit VDM:









Beim Vergleich der Addition verschieden substituierter Propiolsäureester, überrascht es nicht, daß die wenig aktiven

Tetrolsäureester und Phenylpropiolsäureester zu langsam reagieren, um noch zu einem 3(5)-Vinyl-pyrazol zu führen, wohingegen man beim 4-Nitro-phenylpropiolsäureester zum 3(5)-Vinylpyrazolderivat in mittlerer Ausbeute gelangt. Hierbei entsteht das sterisch begünstigte Isomere.

Die geringere Reaktivität des VDM im Vergleich zum DM führt zu einer größeren Selektivität gegenüber den addierbaren Dreifachbindungen. Ähnlich wie bei den Propiolsäureestern liegt der Fall auch bei der Addition von VDM an die substituierten Propargylaldehyde. Hier führt jedoch auch der Tetrolaldehyd und der Phenylpropargylaldehyd - wenn auch in geringer Ausbeute - zu einem 3(5)-Vinyl-pyrazolderivat. Durch die Aldehydgruppe wird eine größere Elektrophilie der Dreifachbindung hervorgerufen als durch die Estergruppierung. Diese Ergebnisse sind jedoch noch mit der Unsicherheit belastet, daß die quantitative genaue Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nur im Fall der Addition des unsubstituierten Propargylaldehyds gelang.

Eine genaue Klärung der Substituenteneinflüsse und ihre sterische oder/und elektronische Bedingtheit bei der Addition von Diazoalkanen an Dreifachbindungen bedarf eines noch größeren Tatsachenmaterials als es in dieser Arbeit geliefert werden konnte und genauer kinetischer Untersuchungen.

2. Chelatkomplexbildung an Pyrazolderivaten

Um Kenntnis über die chelatbildenden Eigenschaften von Pyrazolcarbonsäuren, Pyrazol-aldehyden, Pyrazolyl-ketonen und ihren Derivaten zu erhalten, waren prinzipiell zwei Möglichkeiten vorhanden: Zum einen die potentiometrische Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften - wie der Komplexbeständigkeitskonstanten - der Komplexe in Lösung, zum anderen die präparative Darstellung, Isolierung und Untersuchung der Komplexe in Substanz.

Die Untersuchung der Komplexe in Lösung ließ wegen der Nieder-

schlagsbildung schon in schwach saurer, wässriger Lösung keine brauchbaren Ergebnisse erwarten. Die Pyrazolderivate wurden aus diesem Grunde nur dahingehend untersucht, welchen Charakter die in wässriger Lösung bei Zugabe von Metallionen ausfallenden Niederschläge haben. Es wurden folgende Pyrazolderivate untersucht: Pyrazol-carbonsäure-(3(5)) (XXVII) und ihr Äthylester (XXII), Pyrazol-dicarbonsäure-(3(5).4) (XXXIII), das Oxim des Pyrazol-aldehyds-(3(5)) (XXI), das 3(5)-Acetyl-pyrazol (XXIII) und das 3(5)-Benzoyl-pyrazol (XLIII). Da eine exakte Bestimmung der Struktur der erhaltenen Verbindungen dieser Pyrazolderivate mit Me^{2+}-Ionen, den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, wurden nur informatorische Vorversuche zur Deutung der Struktur dieser Verbindungen durchgeführt.

2.1. Darstellung der Chelate

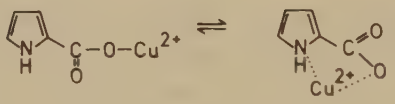
Die Darstellung der Chelate erfolgte durch Zugabe der Lösung der Metall-acetate zur wässrigen Lösung des Pyrazolderivates. Die ausgefallenen Niederschläge wurden isoliert und gut gewaschen. Da fast alle Niederschläge sowohl in organischen Lösungsmitteln, wie in Wasser, auch in der Hitze schwer löslich waren, konnte nicht umkristallisiert werden.

Die Struktur der Verbindungen wurde aufgrund der Elementaranalysen und der IR-Spektren gedeutet.

2.1.1. Chelate der Pyrazol-carbonsäuren und ihrer Derivate

Über die chelatbildenden Eigenschaften aliphatischer α-Aminocarbonsäuren ist bereits sehr viel gearbeitet worden. Auch über die Komplexbildung mit aromatischen, heterocyclischen Carbonsäuren, die in α-Stellung im Ring eine -NH oder eine =N- Gruppe tragen, existiert ebenfalls eine Reihe von Arbeiten in der Literatur. So bestimmten H. Erlenmeyer u. a. [56] mit Hilfe potentiometrischer Titrationen in Dioxan/Wasser (1 : 1) und durch NMR-spektroskopische Untersuchungen die Stabilitätskonstanten $\log K^{Me}_{MeL}$ der Cu^{2+}-(1 : 1)-Komplexe einiger potentiell

zweizähniger heterocyclischer Carbonsäuren wie Thiophen-carbonsäure-(2) und Pyrrol-carbonsäure-(2). Ob auch Chelatbildung über das Ringheteroatom eintritt, prüften sie NMR-spektroskopisch. Sie stellten fest, daß im Fall des Cu^{2+}-Pyrrol-carbonsäure-(2)-Komplexes die offene Struktur überwiegt.



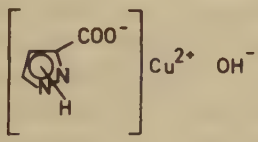
W. D. Luz u. S. Fallab [57] bestimmten die Komplexbeständigkeiten der Cu^{2+}-Komplexe von Picolinsäure, Imidazol-carbonsäure-(4) und Pyrrol-carbonsäure-(2) mit Hilfe spektrophotometrischer Methoden. Sie stellten fest, daß wichtiger als die Basizität der Donatorgruppierungen (pK^{+}_{NH}, pK_{OH}) der aromatische Charakter des Ringsystems für die Chelatstabilität ist.

F. Schneider u. W. Schaeg [18] untersuchten die Stabilitätskonstanten der Zn^{2+}-, Ni^{2+}- und Co^{2+}-Komplexe von α-Picolinsäure und Imidazol-carbonsäure-(4). Imidazol-carbonsäure-(4) bildet stabile 1 : 2 Komplexe mit relativ hohen Stabilitätskonstanten.

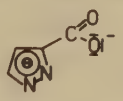
Es konnte erwartet werden, daß analog wie bei den erwähnten heterocyclischen Carbonsäuren auch bei XXVII und XXXIII eine Fünfring-Chelatbildung mit Metallionen eintreten würde.

Es wurden mit XXVII und Cd^{2+}- oder Cu^{2+}-Ionen in schwach saurer Lösung Niederschläge erhalten. Mit Ni^{2+}-, Co^{2+}-, Zn^{2+}- und mit den Erdalkali-Ionen konnte keine Ausfällung beobachtet werden. Es wurde nicht geklärt, ob hier keine Komplexbildung eintrat oder ob lösliche Komplexe vorlagen.

Bereits vor 70 Jahren hatten E. Buchner u. a. [58] das Auftreten eines schwer löslichen Niederschlags bei Zugabe von Cu^{2+}-Acetat zur wässrigen Lösung von XXVII beschrieben und das Produkt analysiert. Sie gaben das Produkt als Salz mit folgender Formel an:



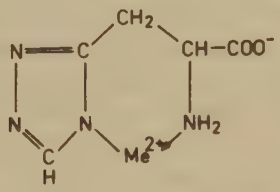
Das Entstehen eines Hydroxo-Komplexes schon in saurer Lösung ist jedoch nicht einsichtig. Nach der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Analyse - die Werte schwanken je nach Trocknung - liegt ein Produkt vor, das neben dem Metallion das Pyrazolderivat als Ligand enthält, von dem zwei Protonen abdissoziiert sein müssen, da kein weiteres Anion in der Verbindung enthalten ist. Es liegt eine Cu^{2+} : Pyrazolderivat (1 : 1) Verbindung vor, auf die je nach Trocknung zwischen 0 - 1 Mol Wasser entfallen. Die Struktur der Verbindung ist vermutlich polymer, denn sonst wäre das Cu^{2+} koordinativ höchst ungesättigt. Als Ligand tritt das zur Fünfring-Chelatbildung befähigte Dianion von XXVII auf.



Das Cu^{2+}-Ion scheint auch über den Carboxyl-sauerstoff koordinativ gebunden zu sein. Das IR-Spektrum zeigt statt der Bande der freien Carboxylatgruppe, die nach L. J. Bellamy [59a] bei 1550 - 1610 cm^{-1} zu erwarten ist, eine breite Bande bei 1630 - 1675 cm^{-1}. Die breite Carbonylbande der freien Carboxylgruppe liegt bei 1700 - 1730 cm^{-1}. Daraus kann geschlossen werden, daß im Cu^{2+}-Komplex kein totaler Bindungsausgleich zwischen

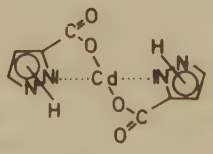
den C-O-Bindungen der Carboxylatgruppe erfolgt. Daraus läßt sich die erwähnte Annahme folgern.

Aus dem Bereich über 3000 cm^{-1} läßt sich nicht entnehmen, ob die NH-Bande verschwunden ist, da wie bei der freien Carbonsäure eine breite uncharakteristische Absorption auftritt. Jedoch liegt die Abdissoziation auch des Imino-H-Atoms nahe, da - wie sich aus der Analyse ergibt - kein Fremdanion vorhanden und in schwach saurer Lösung die Bildung von Hydroxo-Komplexen unwahrscheinlich ist. Eine ähnliche Abdissoziation des Iminowasserstoffatoms bei der Komplexbildung beschreiben F. Schneider u. W. Schaeg [18] für das Triazolyl-(3)-alanin.



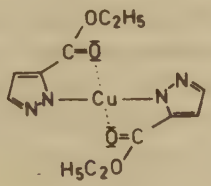
Auch hier dissoziiert das Iminoproton schon unter pH7 ab.

Im Fall der Cd^{2+}-Ionen tritt ein Niederschlag auf, dessen Analyse nur mit dem Auftreten eines 2 : 1 Komplexes (Pyrazolcarbonsäure-(3(5)) : Cd^{2+}) zu deuten ist. Es wurde die Bildung eines Komplexes unter koordinativer Beteiligung des Iminostickstoffs angenommen, da kein Koordinationswasser gefunden wurde.



Das IR-Spektrum der Verbindung hingegen zeigt eine starke Bande bei 1620 cm^{-1}, die schon sehr in die Nähe der Bande der freien Carboxylatgruppe kommt. Es könnte sich hier eher um ein Salz handeln. Auch der hohe Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt (über 300 °C) und die Schwerlöslichkeit sowohl der Cu^{2+}- wie Cd^{2+}-Verbindung in organischen Lösungsmitteln weisen auf einen starken Salzcharakter hin.

Interessant ist, daß auch XXII mit Cu^{2+}-Ionen einen Niederschlag gibt, der wie aus der Analyse ersichtlich, aus dem 2 : 1 (Pyrazolderivat : Cu^{2+})-Komplex besteht. Hier muß ebenfalls das Imino-proton abdissoziiert sein. Außerdem ist anzunehmen, daß sich die Carbonylgruppe der Estergruppierung koordinativ an der Komplexbildung beteiligt.

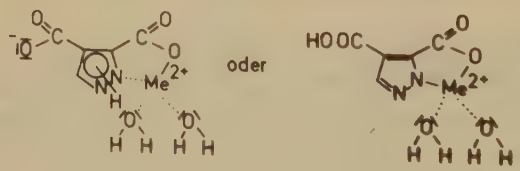


Das IR-Spektrum zeigt keine Bande im Bereich der NH-Absorption. Die Carbonylbande des freien Liganden ist nahezu unverändert. Trotzdem ist ihre Beteiligung bei der Chelatbildung wahrscheinlich, weil das Cu^{2+} sonst koordinativ stark ungesättigt wäre, da kein Wasser in der Verbindung vorhanden ist. Der geringe heteropolare Charakter der Verbindung manifestiert sich darin, daß die Verbindung in Chloroform und Pyridin mit grüner Farbe löslich ist und einen scharfen, wenn auch hohen Schmelzpunkt (298 °C) hat.

Was die Me^{2+}-Ionenkomplexe von XXXIII angeht, ist ebenfalls wenig bekannt. Lediglich E. Gould [60] beschrieb einen Co^{2+}-roseo-Komplex dieser Verbindung.

Es wurden mit XXXIII und Cu^{2+}- wie auch Zn^{2+}-, Cd^{2+}-, Ni^{2+} und Co^{2+}-Ionen in schwach saurer Lösung Niederschläge erhalten. Mit den Erdalkaliionen konnte das Entstehen solcher Produkte nicht beobachtet werden. Jedoch ist die Bildung löslicher Komplexe nicht auszuschliessen. Die Analysen der ausgefallenen Verbindungen zeigen, daß in allen Fällen 1 : 1 Komplexe entstanden sein müssen (s. Tabelle 14). Außerdem befindet sich in ihnen je nach Trocknung noch bis 2 Mol wohl koordinativ gebundenes Wasser. Die Analysen lassen, obwohl die bestimmten Metallwerte nicht gut mit den C, H, N-Werten übereinstimmen, diese Deutung zu, da die Abweichung (bis 2% absolut) der Metallwerte von den berechneten Werten viel geringer ist, als sie es bei einem 2 : 1 Komplex wäre, da hier der Metallgehalt wesentlich niedriger sein müsste.

Es konnte nicht festgestellt werden, ob ein Komplexsalz mit dem Dianion der Dicarbonsäure vorliegt oder ob das zweite abdissoziierte Wasserstoffatom das der Iminogruppe im Ring ist. Man kann jedoch wie bei XXVII eine koordinative Beteiligung des Ringheteroatoms unter Ausbildung eines Fünfring-Chelatkomplexes annehmen.



Der über 300 °C liegende Zersetzungspunkt der Verbindungen weist darauf hin, daß der Salzcharakter stark ist. Das gilt ebenso aufgrund der Unlöslichkeit der Produkte in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Aceton, Äthanol oder Pyridin.

Die IR-Spektren der Komplexe lassen folgendes erkennen: die Struktur der Verbindungen ist bei allen eingesetzten Me^{2+}-Ionen gleich, da die IR-Spektren (s. Tabelle 14) weitgehend

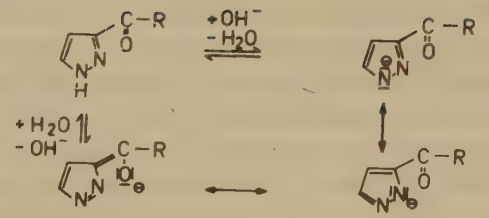
identisch sind. Weitere Informationen über die Struktur erhält man aus dem Vergleich der Spektren mit dem der freien Pyrazoldicarbonsäure-(3(5).4). Im Bereich über 3000 cm^{-1} tritt sowohl bei der freien Säure, wie bei den Komplexen eine breite ncharakteristische Absorption auf, die auf Wasserstoffbrücken über -OH oder -NH beruhen kann. Die Carbonylbande der einen freien Carboxylgruppe bei 1705 cm^{-1} bleibt in den Komplexen erhalten, jedoch ist sie teilweise verschoben (1685 - 1710cm^{-1}). Dies deutet an, daß das zweite abdissoziierte Proton in den Komplexen von der -NH-Funktion und nicht von der zweiten Carboxylgruppe stammt. Die Bande der anderen Carboxylgruppe findet man in der freien Säure bei 1550 cm^{-1}. Es liegt hier die Carboxylatgruppe der Betainstruktur vor. In den Komplexen findet man diese starke Bande wieder (Cu^{2+}-K.1580 - 1590 cm^{-1}, Co^{2+}-K- 1570 cm^{-1}, Ni^{2+}-K. 1570 cm^{-1}, Cd^{2+}-K. 1550 - 1560 cm^{-1}, Zn^{2+}-K. 1560 - 1590 cm^{-1}) und zwar mehr oder weniger je nach Me^{2+}-Ion zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine teils stärkere teils schwächere Koordination des Me^{2+}-Ions an eines der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe hinweist.

Eine endgültige Aussage über die Struktur der Verbindungen kann nicht gemacht werden. Es wäre auch die Ausbildung eines polymeren Komplexes möglich.

1.2.2. Chelate von Pyrazolyl-(3(5))-ketonen

Über das chelatbildende Verhalten von 3(5)-Acyl-pyrazolen ist bislang nichts bekannt. Jedoch beschrieben Yu. N. Sheinker u. a. [61] die Salzbildung der 3(5)-Acyl-pyrazole mit Ag^{+} und Na^{+}. Sie entnehmen den IR-Spektren, daß die NH-Bande verschwindet, aber die Bande der Carbonylgruppe bei 1662 cm^{-1} intakt bleibt. N. K. Kochetkov u. a. [62] bestimmten die pK-Werte für XXIII und XLIII zu 11,85 und 11,97, d. h. diese Verbindungen sind schwach sauer, was nicht verwundert, wenn man bedenkt, daß sie "azavinyloge" Carbonsäureamide darstellen, die ein mesomeriestabilisiertes

Anion besitzen.

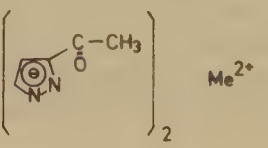


G. Yagil [63] beschrieb dies analog für das Formyl-indol. Yu. N. Sheinker u. a. [64] erhielten vor kurzem Komplexe von 4-Butyryl- und 4-Benzoyl-triazol-(1.2.3) mit Fe^{2+}-, Fe^{3+}-, Ni^{2+}- und Co^{2+}-Ionen. Diese Komplexe stellen 2 : 1 -Verbindungen (Triazolderivat : Me^{2+}) dar, die sich unter Abdissoziation des Imino-H-atoms des Heterocyclus bilden und zwei oder nach dem Trocknen noch ein Mol Wasser enthalten.

Es war somit nicht erstaunlich, daß auch analog XXIII und XLIII mit Me^{2+}-Ionen der Übergangsmetalle ähnliche Komplexe bildeten.

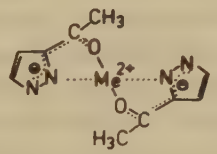
Es wurden durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von XLIII mit Cu(II)-acetat-lösg. oder mit ammoniakal. Cu(II)-sulfat-lösg. 2 : 1 (Pyrazolderivat : Me^{2+}) -Komplexe dargestellt, die nach dem Trocknen kein Wasser mehr enthielten.

Mit einer größeren Zahl von Me^{2+}Ionen (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} und Co^{2+}) wurden die entsprechenden Komplexe von XXIII dargestellt. Der Cu^{2+}-Komplex läßt sich gleichfalls sowohl in schwach saurer Lösung mit Cu(II)-acetat- wie auch mit ammoniakal. Cu(II)-sulfat-lösung erhalten.



Mit den Erdalkaliionen traten keine Niederschläge auf. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß sich hier lösliche Komplexe bildeten.

Die Struktur aller dieser Komplexe dürfte analog sein, wie die annähernd identischen IR-Spektren (s. Tabelle 14) zeigen. Es liegt nahe anzunehmen, daß auch das Carbonyl-sauerstoffatom an der Komplexbildung unter Ausbildung eines Fünfringchelates beteiligt ist, anderenfalls dürfte das Koordinationswasser durch Trocknen kaum zu entfernen sein, da ein koordinativ höchst ungesättigtes Zentralatom entstehen würde.



In den IR-Spektren waren in allen Fällen keine ausgeprägten Absorptionen oberhalb 3000 cm^{-1} enthalten, wie sie bei den freien Ketonen auftreten. Dies legt nahe, daß die NH-Bande verschwunden ist. Die beim freien Keton bei 1662 cm^{-1} befindliche Carbonylbande im IR-Spektrum tritt bei den Komplexen sehr ausgeprägt, mit mehr oder weniger starken Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen auf (Cu^{2+}-K. 1661 cm^{-1}, Zn^{2+}-K. 1665 cm^{-1}, Cd^{2+}-K. 1652 cm^{-1}, Co^{2+}-K. 1628 cm^{-1}, Ni^{2+}-K. 1622 cm^{-1}). Dieser Befund würde im Falle des Cu^{2+}, Zn^{2+} und Cd^{2+} gegen eine koordinative Beteiligung des Carbonyl-sauerstoffatoms in Komplex sprechen. Bei den Co^{2+}- und Ni^{2+}-Komplexen könnte man dagegen eine solche Beteiligung aufgrund der IR-Spektren diskutieren.

Für einen teilweise heteropolaren Charakter all dieser Verbindungen sprechen ihre Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die sehr hohen Schmelzpunkte. Das Problem der Struktur konnte nicht endgültig geklärt werden.

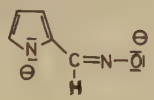
Das IR-Spektrum des Cu^{2+}-Komplexes von XLIII zeigt ebenfalls für die Carbonylgruppe eine Bande bei 1638 cm^{-1}, die nur gering gegenüber der des freien Ketons (1645 cm^{-1}) verschoben ist. Für die Struktur gelten analoge Überlegungen, wie die für den Cu^{2+}-Komplex von XXIII.

2.1.3. Chelate des Pyrazol-aldoxims-(3(5)) (XXI)

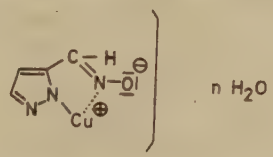
Über Me^{2+}-Komplexe von Oximen heterocyclischer α-Carbonylverbindungen existiert eine Reihe von Veröffentlichungen. So sind Chelate des Pyridin-aldoxims-(2) [9] bekannt. A. P. Terent'ev u. a. [15] versuchten aus der Art der erhaltenen Produkte mit Cu^{2+}-Ionen Informationen darüber zu erhalten, ob bei der Oximierung von Pyrrol-aldehyd-(2) das syn- oder anti-Oxim erhalten wurde. Die Autoren erhielten mit beiden isomeren Oximen und Cu(II)-Acetat Niederschläge: In dem einen Fall bereits aus verdünnter Lösung einen braunen Niederschlag, der in verd. Säuren und Ammoniak unlöslich war. Die Verbindung enthielt etwa 1/2 Cu-Atom pro Mol Oxim. Im anderen Fall wurde erst aus konzentrierter Lösung ein grüner Niederschlag erhalten, der in verdünnten Säuren und in Ammoniak löslich war. Er enthielt ein Grammatom Cu^{2+}-Ionen pro Mol Oxim und hatte Salzcharakter. A. P. Terent'ev u. a. [15] ordneten nun die 2 : 1 Verbindung, die mehr kovalenten Charakter hatte, dem syn-Oxim zu und die mehr salzartige 1 : 1 Verbindung dem anti-Oxim.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Oxim des Pyrazol-aldehyds-(5(3)), das, wie NMR-spektroskopisch (s. Seite 41) gezeigt werden konnte, zu etwa 88 % aus der anti-Form besteht in ammoniakalischer Lösung mit ammoniakalischer Cu(II)-Sulfatlösung umgesetzt. Es wurde auch aus verdünnter Lösung ein brauner Niederschlag erhalten, dessen Analyse nach dem Trocknen auf eine 1 : 1 Verbindung hinweist. Das Produkt ist in Ammoniak nur wenig löslich, in verdünnter Essigsäure erst in der Hitze. In Eisessig ist es in der Hitze löslich, ebenfalls in Pyridin, wobei sich die Lösung gelb-braun färbt.

Es tritt also ein in seinen Eigenschaften analoges Produkt,wie beim anti-Pyrrol-aldoxim-(2) auf, jedoch mit nicht so ausgeprägtem Salzcharakter in seinen Löslichkeiten. Über die Struktur der 1 : 1 Verbindung beim anti-Pyrrol-aldoxim-(2) gibt A. P. Terent'ev [15] an, daß es ein Salz sei,wohl weil er angenommen hatte, daß die anti-Form des Oxims zur Chelatbildung nicht fähig ist. Es müsste also das freie Dianion des Oxims auftreten.



Es ist jedoch nicht einsichtig, warum eine Fünfring-Chelatkomplexbildung nicht doch über den Iminostickstoff der Oximgruppierung erfolgen soll, wie es bei den Chelaten des Diacetylglyoxims etwa formuliert wird. Analoges könnte man auch beim anti-Oxim des Pyrazol-aldehyds-(3(5)) erwarten. Es wird bei der Komplexbildung angenommen, daß hier keine syn- anti-Isomerisierung des Oxims stattgefunden hat.



Jedoch ist der Komplex in dieser Weise nicht zu formulieren, denn das Me^{2+}-Ion wäre so koordinativ stark ungesättigt. Es muß ein polymerer Komplex vorliegen, evtl. über den zweiten Stickstoff des Pyrazol-ringes als ebenfalls noch zur Chelatbildung befähigtes Zentrum. Dieses Problem konnte nicht geklärt werden. Der über 350 °C liegende Schmelzpunkt,bzw.Zersetzungspunkt, weist entweder auf den Salz- oder auf den polymeren Charkter der Verbindung hin. Das IR-Spektrum hat sehr breite Banden mit wenig ausgeprägten Maxima. Dies deutet evtl. auch auf eine polymere Struktur hin. Exakte Informationen lassen sich ohne genaue Analyse des IR-Spektrums, die hier nicht möglich war, nicht erhalten.

Tabelle 14 : Darstellung und Eigenschaften der Komplexe von Pyrazolderivaten

Pyrazolderivat	Me^{2+}	Ansatz Me^{2+}:Pyraz.	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	$\nu_{C=O}$ des Komplexes. (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ des freien Liganden. (cm^{-1})	Zusammens. des Kompl. (Me^{2+}:Pyraz.	Analyse Ber. / Gef. C	H	N	Me^{2+}
XXVII	Cu^{2+}	1:1	84,1	>300	Breite Bande. 1630 ; 1675(?)	Breite Bande. 1700 - 1730	1:1	27,67 26,97	1,16 1,18	16,14 15,82	36,60 35,53
	Cd^{2+}	1:2,5	95,7	>300	1620		1:2	28,72 28,15	1,81 1,58	16,75 16,82	33,60 33,77
XXII	Cu^{2+}	1:1,8	78,7	298	1665	1700	1:2	42,18 41,01	4,13 4,04	16,39 15,82	18,59 18,69
XXXIII	Cu^{2+}	1:2	97,8	>300	1705 ; 1580 - 1590	Sehr breite flache Bande. Maxima bei 1705 und 1550	1:1	25,50 24,41	1,70 1,61	11,90 11,61	26,96 28,35
	Cd^{2+}	1:0,9	87,2	>300	1710 ; 1550 - 1560		1:1	21,03 21,27	1,41 1,37	9,85 10,21	39,51 42,18
	Zn^{2+}	1:1	78,7	>300	1700 ; 1560 - 1590		1:1	25,29 24,92	1,70 1,53	11,80 11,54	28,17 28,90
	Co^{2+}	1:0,9	98,2	>300	1685 ; 1570		1:1	26,00 25,69	1,75 1,64	12,15 12,23	25,52 26,51
	Ni^{2+}	1:0,9	92,8	>300	1685 ; 1565		1:1	26,00 24,91	1,74 1,92	12,15 11,94	25,43 26,26
XLIII	Cu^{2+}	1:1,8	96,2	286 - 287(Z)	1638	1645	1:2	59,18 59,97	3,48 3,89	13,81 13,95	
XXIII	Cu^{2+}	1:2	31,3	242 - 244(Z)	1661	1665	1:2	42,63 42,97	3,58 3,68	19,89 19,89	
	Cd^{2+}	1:2,25	49,1	>350	1652		1:2	36,33 35,30	3,05 3,15	16,95 16,11	
	Zn^{2+}	1:2,25	75,9	>350	1665		1:2	42,45 42,23	3,56 3,68	19,36 19,37	
	Co^{2+}	1:2,25	33,7	>350	1628		1:2	43,33 43,14	3,64 3,67	20,22 19,99	
	Ni^{2+}	1:2,25	43,7	>350	1622		1:2	43,39 42,48	3,64 3,41	20,24 19,52	
XXI	Cu^{2+}	1:1,12	94,4	>300			1:1	27,83 28,32	1,71 1,74		36,81 37,03
Harz 3 mit Cu^{2+} beladen.					1635 - 1655	1720 - 1730	1:1				

3. Polymerisationsverhalten der 3(5)-Vinylpyrazole

3.1. Orientierende Polymerisationsversuche

Um das Polymerisationsverhalten der dargestellten 3(5)-Vinylpyrazole abschätzen zu können, wurden orientierende Polymerisationsversuche durchgeführt. Dazu wurde in der von G.Ramlow[26] beschriebenen Weise vorgegangen. Zur Lösung der Vinylverbindung in DMF (meist 50 %ig) wurden bei ca. 80 °C einige Kriställchen Azo-bis-isobutyronitril (ABN) gegeben. Ohne Luftausschluss erwärmte man 15 min. und liess dann erkalten. In einem Blindversuch wurde dasselbe ohne ABN-Zugabe durchgeführt. Nach dem Abkühlen der Lösungen wurden die Viskositäten verglichen. Ausserdem gab man anschliessend in beiden Fällen einen zehnfachen Überschuß eines Fällungsmittels hinzu (Methanol oder Methanol/H_2O).

Es trat ein deutliches Dickflüssigwerden der Polymerisationsansätze und bei Zugabe des Fällungsmittels ein Niederschlag auf, was bei den Blindproben nicht der Fall war. Es liess sich so im Handversuch zeigen, daß alle dargestellten 3(5)-Vinylpyrazole, soweit sie in DMF bei 80 °C hinreichend (30 - 50%ige Lösung) löslich waren - XI, XIX, III, XVII, V, VIII, XIII und XX - auch mit ABN als Initiator radikalisch leicht polymerisierbar waren. Mit XVI und X liess sich dies wegen der Schwerlöslichkeit nicht durchführen. Bei XII war das Ergebnis nicht eindeutig.

Um genauere Kenntnisse über die entstandenen Homopolymeren zu erhalten, wurden in der Folge Polymerisationen unter Sauerstoffausschluss durchgeführt.

3.2. Homopolymerisationen unter Sauerstoffausschluss

Bis auf III, das sich auch in Benzol hinreichend löste, waren alle untersuchten 3(5)-Vinyl-pyrazole nur in DMF soweit löslich, daß sich eine 50%ige Lösung bei 80 °C erhalten liess.

In jeweils gleichbleibender Weise wurden die 3(5)-Vinyl-pyrazole II, V, VIII, XI, XIII, XVII und XIX polymerisiert. Dazu füllte man 500 mg mit 0,5 ml wasserfreiem, frisch dest. DMF und 5 mg ABN in eine Ampulle, die nach der von G. Ramlow [26] beschriebenen Methode vor dem Abschmelzen unter Vac. mehrfach mit Reinststickstoff gespült wurde. Sodann wurde 24 Stdn. bei 70 °C polymerisiert. Es entstand in jedem Fall aus der dünnflüssigen Lösung eine zähe, blasenfreie transparente Masse, die man nach Öffnen der Ampulle mit einem zehnfachen Überschuß an DMF quellen liess. Es trat dabei eine starke Quellung ein, die nach einiger Zeit zu einer homogenen Lösung führte. Diese Lösung wurde in einen größeren Überschuß eines Fällungsmittels (Methanol oder Methanol/H_2O zur Erleichterung der Koagulation mit wenig H_2SO_4 angesäuert) gegossen, wobei das Polymere ausfiel. Die erhaltenen Polymeren wurden isoliert und noch einmal analog umgefällt. Die so gewonnenen Produkte wurden nach dem Feinmahlen in einer IR-Mühle im Hochvac. bei 110 °C getrocknet und dann analysiert.

Die Ausbeuten an Polymeren schwanken bei den einzelnen Verbindungen. Sie liegen zwischen 9,8 u. 95 % (s. Tabelle 15).Lediglich bei XI erhielten wir nur wenig nach dieser Methode isolierbares Polymeres, jedoch dürften die Ausbeuten schwer vergleichbar sein, da die Löslichkeiten der Oligomeren sehr verschieden sein können. Die Monomeren sind in den jeweiligen Mengen an Fällungsmittel löslich, wie in Vorversuchen erprobt wurde.

Die Analysen der Polymeren stimmen teils mit denen der Monomeren gut überein, teils weichen jedoch die C- und N-Werte ab. Sie werden auch bei Wiederholung der Polymerisation und bei längerer Trocknung immer um einige Prozente zu tief gefunden. Dies dürfte in der schweren Verbrennbarkeit dieser Polymeren begründet sein. Soweit die Polymeren in DMF mit hinreichender Konzentration (etwa 2 %) löslich und diese Lösungen nicht zu viskos waren, wurden mit einem Dampfdruckosmometer die mittleren Molekulargewichte bestimmt und der mittlere Polymerisationsgrad berechnet.

Tabelle 15 : Polymere der 3(5)-Vinyl-pyrazole

Monomeres	Ausbeute an Polym. (%)	$\bar{M}$	$\bar{P}$	Analysen Ber. / Gef. C	H	N
III	68,0	9574 ±479	57,6 ±2,9	57,82 57,69	6,07 6,09	16,86 16,80
V	89,5	20060 ±10030	69,8 ±35	58,53 58,17	4,56 4,60	14,63 14,33
VIII	63,5	16680 ±1668	79,3 ±8,0	51,42 50,52	4,80 4,92	13,33 13,08
XI	9,8	12180 ±1218	89 ±9	52,54 51,15	5,15 5,47	30,64 28,70
XVII	95,0	7605 ±1520	55,9 ±1,1	61,75 60,60	5,92 6,14	20,58 20,02
XIII	93,7	8108 ±405	40,9 ±2,0	72,71 71,02	5,09 5,04	14,13 13,55
XIX	83,4	4120 ±137	20,8 ±0,7	72,71 70,25	5,09 5,28	14,13 14,15
III + 10% XX				58,26 57,58	5,92 6,03	17,92 17,84
III + 5% XX				58,05 56,72	5,99 6,01	17,42 17,20
III+2,5% XX Harz 2				57,94 57,44	6,03 6,02	17,15 17,26
VIII + 5% XX				51,96 51,23	4,80 4,99	14,00 13,98
XVII + 5% XX				60,44 60,13	5,83 5,84	20,99 20,54
XVII+2,5% XX Harz 1				60,40 60,49	5,87 5,95	20,79 20,28
Harz 3				52,53 48,43	4,39 4,19	20,06 18,99

Tabelle 16 : IR-Spektren der Homopolymeren und Copolymeren der 3(5)-Vinyl-pyrazole

Monomere	Carbonylbande (cm^{-1})		Vinylgruppe: γ =C<H R (cm^{-1})	
	im Monom.	im Polym.	im Monom.	im Polym.
III	1725	1730 -1740	998	Keine Bande
V	1720	1750	985	in
VIII	1750; 1710	1730 -1750	995	diesem
XIX	1620	1660	990	Bereich
VIII + 5% XX	1750; 1710	1730 - 1750	995	
XVII	1655	um 1695	985	Bande bei 958
XVII+2,5% XX Harz 1	1655	1682	985	Bande bei 950
XI			980	Breite Bande 930 - 980
XIII	1630	1670	985	Bande bei 978
III + 2,5% XX Harz 2	1725	1720 - 1725	990	Bande bei 990 - 1000
Harz 3	1710 - 1720	1720 - 1730	990	Bande bei 995
Harz 3 mit Cu^{2+} beladen	1630, 1675 (Schult.)	1635 - 1655	Keine Bande in diesem Bereich	

Die Ergebnisse zeigen (s. Tabelle 15), daß die Monomeren eine recht gute Polymerisierbarkeit haben. Das hohe mittlere Molekulargewicht des Homopolymeren von XI ist evtl. auf ein gutes Herausfraktionieren der Anteile mit niedrigem Molekulargewicht bei der Umfällung zurückzuführen, was in Einklang mit der geringen Ausbeute des nach diesen Reinigungsmethoden isolierten Polymeren steht. Im Gegensatz zu den Befunden von G. Ramlow [26] konnte der Unterschied der Monomeren und ihrer Polymeren nicht in jedem Fall anhand des Verschwindens der für die Vinylgruppe

charakteristischen IR-Banden um 990 cm^{-1} und 910 cm^{-1} beobachtet werden, da in diesem Bereich auch andere Banden im IR-Spektrum auftreten, die die Banden der Vinylgruppe überlagern. Es tritt jedoch bei III, V, VIII, XIII, XVII und XIX zwischen 995 - 998 cm^{-1} eine Bande auf, die wohl der Nickschwingung der $=C<^{R}_{H}$ - Gruppierung zuzuordnen ist [59]. Diese Bande ist bei den Homopolymeren nicht mehr vorhanden. Andererseits sind alle Banden im Polymeren sehr verbreitert und eine eindeutige Zuordnung charakteristischer Banden ist abgesehen von den starken Banden der Carbonylschwingung sehr erschwert.

Es lassen sich jedoch in den IR-Spektren der Polymeren alle Banden des Monomeren, die eine starke Intensität haben, wiederfinden. Im Polymeren wird die Bande der Carbonylgruppe in einigen Fällen (s. Tabelle 16) zu höheren Wellenzahlen hin verschoben gefunden.

3.3. Vernetzende Copolymerisation

Um chelatbildende Ionenaustauscherharze zu erhalten, mussten unlösliche nur begrenzt quellbare vernetzte Polymere hergestellt werden.

Als üblicher Vernetzer wird p-Divinylbenzol eingesetzt. In dieser Arbeit wurde dieser Vernetzer vor der Darstellung von XX im Fall der vernetzenden Copolymerisation von XI verwendet. Es wurde dabei ein nur noch begrenzt in DMF quellbares Polymeres erhalten. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde nur noch der Vernetzer XX zum Einsatz gebracht. Die strukturelle Ähnlichkeit dieser Verbindung mit den anderen 3(5)-Vinyl-pyrazolen liess analoge Copolymerisationsparameter und damit eine leichte und statistische Einpolymerisation des Vernetzers vermuten.

In der Tat wurde gefunden, daß geringe Mengen des Vernetzers, - bis herab zu 2,5 Mol% - ausreichen um in DMF völlig unlös-

liche Polymere zu erhalten, wohingegen die unvernetzten Polymeren in DMF gut löslich waren. Das weist auf einen guten Einbau des Vernetzers hin.

Der geringe benötigte Vernetzergehalt gestattet es, seine Eigenschaften, die den Charakter des Harzes chemisch verändern könnten, zu vernachlässigen. Es liegt jedoch in dem geringen Vernetzergehalt die Gefahr, zu zu stark in Wasser quellbaren Produkten zu gelangen.

Die Copolymerisationen der 3(5)-Vinyl-pyrazole mit XX in DMF wurden in analoger Weise durchgeführt wie bei den Homopolymerisationen beschrieben. Als Polymerisationstemperatur wurde 60 °C gewählt. In 24 Stdn. entstanden weisse bis gelbliche, transparente blasenfreie Polymere, die mit einem Messer zerkleinert, bei 80 °C mehrfach mit DMF extrahiert und anschliessend mit Methanol soxlethiert wurden.

In keinem Fall konnte festgestellt werden, daß aus dem Harz in das DMF oder das Methanol etwas in Lösung ging. Das nach der Methanolextraktion anfallende Produkt wurde beim Trocknen an der Luft spröde. Zur Analyse wurden Teile in einer IR-Mühle gemahlen und gut getrocknet.

Zur Weiterverarbeitung wurden die Harze lufttrocken in einer Culatti-Mühle gemahlen und die Siebfraktion 0,1 - 0,2 mm abgetrennt.

Das Monomere III wurde in dieser Weise mit 10; 5 und 2,5 Mol% XX copolymerisiert. Die Vinylverbindung VIII wurde mit 5 Mol% XX copolymerisiert, die Verbindung XVII mit 5 und 2,5 Mol% XX.

Die Analysen der Copolymerisate (s. Tabelle 15) zeigen ein ähnliches Bild wie die der Homopolymerisate. Es werden wohl aufgrund der schweren Verbrennbarkeit zu niedrige C,N-Werte gefunden. Daher können aus der Analyse keine Aussagen über

den Vernetzergehalt gemacht werden. Jedoch legt die Tatsache, daß weder mit DMF noch mit Methanol lösliche Anteile aus dem Harz extrahiert werden konnten, die Annahme nahe, daß der Vernetzer vollständig einpolymerisiert wurde.

Die IR-Spektren der Copolymerisate von VIII, III oder XVII mit XX stimmen mit den IR-Spektren der entsprechenden Homopolymerisate überein (s. Tabelle 16).

3.4. Darstellung der chelatbildenden Ionenaustauscherharze

Es konnte erwartet werden, daß die Copolymeren, die als Monomereinheiten chelatbildende Zentren tragen, Eigenschaften chelatbildender Ionenaustauscher hätten.

Im Vorversuch konnte festgestellt werden, daß sich die Copolymeren von VIII mit XX, von III mit XX und von XVII mit XX (Siebfraktion 0,2 - 0,5 mm) beim längeren Stehenlassen unter wässriger Cu(II)-Acetat-lösung langsam blau färbten.

Es war von vornherein zu erwarten, daß diese Harze wegen des Fehlens stark hydrophiler Gruppen, Schwierigkeiten ihrer schlechten Quellbarkeit in Wasser wegen bringen würden.

Es wurde in der Folge das Verseifungsprodukt des Copolymerisats von III und 2,5 Mol% XX (Harz 3) mit der Siebfraktion 0,1 - 0,2 mm, da hier wegen der freien Carboxylgruppen eine Quellbarkeit in Wasser zu erwarten war, untersucht. Als zweites Harz wurde mit 2,5 Mol% XX vernetztes XVII von der Siebfraktion 0,1 - 0,2 mm (Harz 1) untersucht.

Um zu diesen Harzen zu gelangen, wurden die Copolymerisate, wie unter 3.3. beschrieben, aufgearbeitet.

Das Harz 1 wurde in der so erhaltenen Form vermessen. Zu Harz 3

kam man durch alkalische Verseifung des Copolymerisats von III und 2,5 Mol% XX - Siebfraktion 0,1 - 0,2 mm (Harz 2). Anschliessend wurde das Harz erschöpfend mit 1 n HCl und danach so lange mit dest. Wasser in einer kleinen Säule gewaschen, bis im Waschwasser keine Chloridionen mehr nachzuweisen waren. Es lag dann die freie, saure Form des Harzes 3 vor. Ein Teil wurde zur Analyse in einer IR-Mühle feingemahlen und gut getrocknet. Die Analyse zeigt, daß die Verseifung praktisch quantitativ vor sich ging. Eine genaue Aussage ist jedoch nicht möglich, da sowohl dem unverseiften, wie dem verseiften Polymeren ein relativ großer Fehler in der C,H,N-Bestimmung anhaftet. Wenn man dies berücksichtigt, ergibt sich (s.Tabelle 15) eine quantitative Verseifung. Daß sich nach dem Behandeln des verseiften Harzes mit HCl und durch das anschliessende Waschen mit dest. Wasser die freie, saure Form gebildet hat, folgt aus dem IR-Spektrum. Man findet eine starke Bande der freien Carboxylgruppe bei 1720 - 1730 cm^{-1} und nicht die Bande der Carboxylatgruppe, die nach L. J. Belamy [59] bei 1550 - 1610 cm^{-1} zu erwarten wäre (IR-Bande der Carboxylgruppe der 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3)) : 1710 - 1720 cm^{-1}).

Da die Darstellung brauchbarer Harze mit optimalen Eigenschaften sehr viele Reihenversuche bedingt hätte, und es nicht Aufgabe dieser Arbeit war, solche Harze darzustellen, sondern nur auf einen Weg zu einer neuen Klasse chelatbildender Ionenaustauscher hinzuweisen, wurden im folgenden nur zwei der dargestellten Copolymerisate, die dazu geeignet schienen und eine Repräsentativität für die anderen Harze versprachen, untersucht.

4. Untersuchung der dargestellten Ionenaustauscherharze

Zur Charakterisierung chelatbildender Ionenaustauscherharze dient nach G. Manecke u. H. Heller [66] die Untersuchung der pH- und Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme wie die der pH-Abhängigkeit der Schüttvolumina der Harze. Weitere Informationen erhält man nach W. Storck u. G. Manecke [67] über die

Bestimmung der Schüttvolumina der mit Metallionen beladenen Harze aus der evtl. auftretenden Entquellung der Harze bei der Metallaufnahme.

Der Einfluss von Ionenstärke und Metallionenkonzentration der verwendeten Lösungen auf die Metallaufnahme wurde nicht untersucht. Ebenfalls wurde nicht eine evtl. vorhandene Spezifität der Harze für bestimmte Metallionen untersucht. Da lediglich geprüft werden sollte, ob die Chelatbildung am Monomeren auch auf das Polymere zu übertragen war, wurde nur die Aufnahme des Cu^{2+}-Ions untersucht, das nach D. P. Mellor u. a. [89] am stärksten zur Komplexbildung neigt. Um die Harze zu charakterisieren wurde versucht, die o. e. Informationen zu erhalten. Da alle Eigenschaften auf die trockenen Harze bezogen wurden, wurde der Wassergehalt der lufttrockenen nach 3.4. dargestellten Harze (Harz 1 und Harz 3) bestimmt.

4.1. Wassergehalt der lufttrockenen Harze

Die gesiebten lufttrockenen Harze 1 und 3 wurden bis zur Gewichtskonstanz im Hochvac. über P_2O_5 bei 110 °C getrocknet und der Gewichtsverlust bestimmt. Es ergab sich daraus für Harz 1 ein Wassergehalt von 8,61 % und für Harz 3 ein solcher von 16,62 %. Es ist verständlich, daß Harz 3 im lufttrockenen Zustand wasserreicher ist, denn die Carbonsäuregruppierung sollte stärker hydratisiert sein als das Keton.

4.2. pH-Abhängigkeit der Schüttvolumina

Die Schüttvolumina wurden nach dem Verfahren von G. Manecke u. H. Heller [66] mit Pufferlösungen im Bereich von pH2 bis pH8 bestimmt. Abbildung 1) zeigt die für Harz 1 und Harz 3 erhaltenen Ergebnisse.

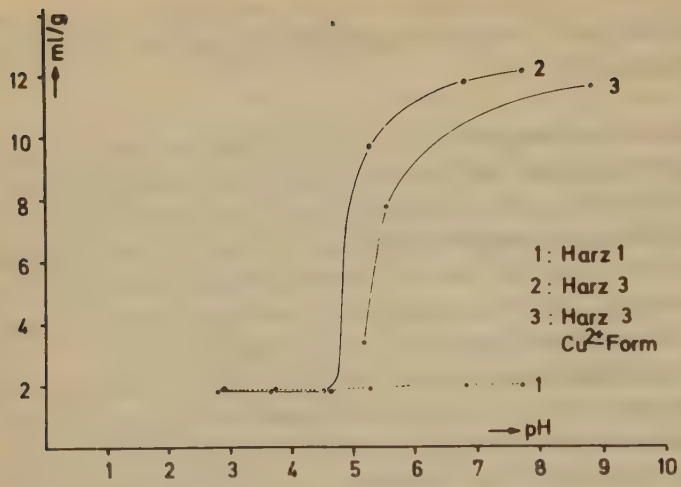


Abb. 1. Schüttvolumina in Abhängigkeit vom pH

Um die absolute Quellung und den Wassergehalt der gequollenen Harze abschätzen zu können, wurden die erhaltenen Werte mit den Schüttvolumina der lufttrockenen Harze verglichen. Es zeigt sich, daß Harz 1 im gesamten gemessenen pH-Bereich sehr wenig quillt. Dies muß auf das Fehlen genügend hydrophiler Gruppen im Harz und auf das Ausbleiben einer Salzbildung in diesem pH-Bereich zurückzuführen sein. Auch bei niedrigen pH-Werten quillt Harz 1 nicht auf. Die Säurestärke reicht auch bei pH2 noch nicht aus, um die Iminogruppe zu protonieren, denn sonst sollte eine merkliche Quellbarkeitsvergrößerung beim Übergang zu kleinen pH-Werten eintreten, wie es G.Manecke u. H. Heller [66] bei amphoteren Ionenaustauschern mit stärker basischen Gruppen festgestellt hatten.

Auch bei Harz 3 ist die Quellung bei niedrigen pH-Werten wegen nicht eingetretener Protonierung der Iminogruppe gering. Ab pH4,5 tritt jedoch ein sehr starker Anstieg der Quellbarkeit ein. Die Dissoziation der Carboxylgruppe nimmt zu und die

entstehenden Carboxylatgruppen bedingen infolge ihrer starken Hydratisierung den sprunghaften Quellungsanstieg, der oberhalb pH6 wieder abflacht. Das sehr große Schüttvolumen von 12 ml / g Harz oberhalb pH7 bedingt, daß die Harzkörner mechanisch an Stabilität verlieren. Sie sind jedoch für eine Anwendung noch stabil genug.

Bei Harz 3 ergibt sich bei Beladung mit Cu^{2+}-Ionen eine Entquellung, die man aus den veränderten Schüttvolumina (s.Abb.1) entnehmen kann. Die relative Änderung der Schüttvolumina des Harzes 3 bei Cu^{2+}-Aufnahme ist jedoch im Vergleich zum großen, absoluten Schüttvolumen im pH-Bereich 5,5 - 8,5 nicht so groß, daß die Aufnahmegeschwindigkeit der Harze für die Cu^{2+}-Ionen dadurch allzu stark beeinflusst werden dürfte.

4.3. Cu^{2+}-Ionenaufnahme der Harze in Abhängigkeit von pH und Zeit.

Die Bestimmung der Cu^{2+}-Ionen-Kapazität wurde,wie von A.Grohmann [68] beschrieben, nach dem Batch-Verfahren durchgeführt.

Es zeigt sich, daß Harz 1 im pH-Bereich 3 - 6 überhaupt keine und zwischen pH 6 - 9 nur sehr wenig und sehr langsam Cu^{2+}-Ionen aufnimmt (s. Abb. 2), obwohl das Monomere mit Cu^{2+}-Ionen quantitativ und schnell reagiert.

Dieses Ergebnis geht parallel mit der nahezu völlig fehlenden Quellbarkeit dieses Harzes in Wasser. Es kann angenommen werden, daß infolge dieser geringen Quellbarkeit die Aufnahme der Cu^{2+}-Ionen so langsam erfolgt, daß eine meßbare Aufnahme erst nach sehr langer Zeit eintreten würde. Da die Komplexbeständigkeitskonstante des monomeren Komplexes nicht bekannt war, kann nicht gesagt werden, ob bei niedrigen pH-Werten - abgesehen von der obigen Betrachtung - überhaupt eine Cu^{2+}-Ionen-Aufnahme zu erwarten gewesen wäre.

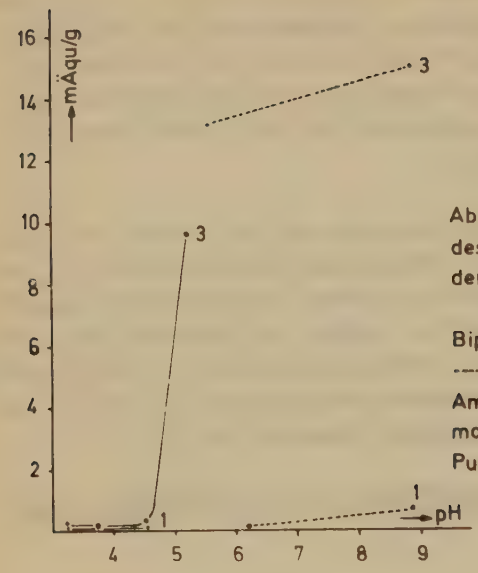


Abb. 2. pH-Abhängigkeit des Cu^{2+}-Bindungsvermögens der Harze 1 und 3.
pH 3-5,2 gemessen in Biphtalat-Puffer.
----- pH 5,5-9 gemessen in Ammoniumacetat- bzw. Ammoniumchlorid / Ammoniak-Puffer.

Anders liegen die Verhältnisse bei Harz 3. Hier tritt beim selben pH, bei dem auch das Schüttvolumen stark ansteigt, ein Sprung im Cu^{2+}-Ionen-Bindungsvermögen auf. Unterhalb pH4,5 ist die Cu^{2+}-Aufnahme sehr gering, oberhalb pH4,5 steigt sie schlagartig an (pH5,17; 9,64 mÄquiv./ g Harz). Bei noch höheren pH-Werten nimmt die Kapazität noch weiter zu, wenn auch die Ergebnisse mit den ersten nicht mehr ganz zu vergleichen sind, da zu anderen Pufferlösungen übergegangen wurde. Bei pH8,82 wird eine Cu^{2+}-Ionenkapazität von 15,00 mÄquiv./ g Harz erreicht. Sie ist größer als die Cu^{2+}-Aufnahme für den Fall einer 1 : 1 Komplexbildung (Cu^{2+} : Carboxylgruppe) sein sollte.

Die theoretisch mögliche Menge an freien Carboxylgruppen sollte bei angenommener vollständiger Verseifung von Harz 2 bei Harz 3 7,22 mMol / g Harz betragen. Damit stimmt das nach dem Batch-Verfahren gefundene Basenbindungsvermögen von 6,98 mMol KOH/g Harz recht gut überein.

Warum das Harz 3 bei hohen pH-Werten mehr Cu^{2+}-Ionen (bis zu 7 % bei pH8,8) aufzunehmen vermag, als bei einer 1 : 1 Komplexbildung theoretisch zu erwarten wäre, konnte nicht geklärt werden.

Parallel mit dem starken Anstieg der Cu^{2+}-Aufnahme geht auch die immer schnellere Aufnahme der Metallionen (s. Abb. 3). Bei pH5,17 benötigt das Harz 11 Stdn. um 50 % der endgültigen Menge Cu^{2+}-Ionen aufzunehmen, bei pH8,82 ist dies in 1 h 10min. geschehen.

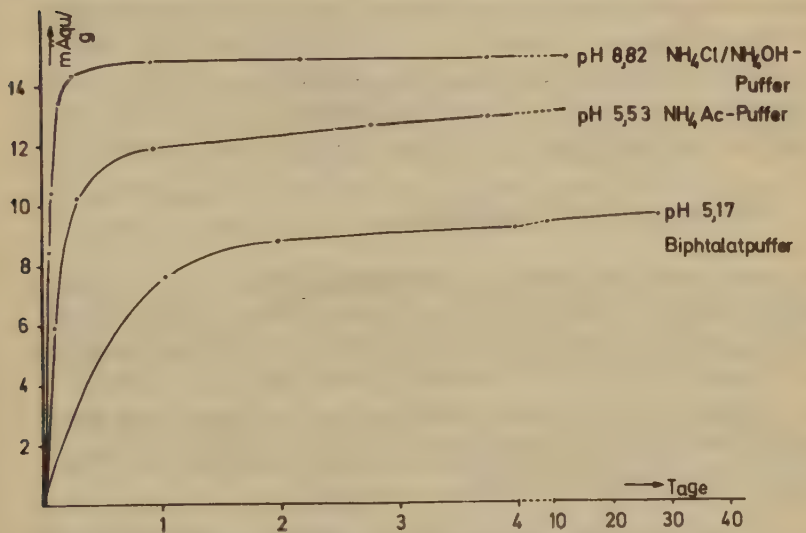


Abb. 3. Cu^{2+}-Aufnahme von Harz 3 in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen pH-Werten und Puffersystemen.

Um die Fähigkeit zur Regenerierung von Harz 3 zu untersuchen, wurde das mit Cu^{2+}-Ionen beladene Harz zum einen mit 1n H_2SO_4 zum anderen mit 0,1n Titriplex-III-Lösung behandelt. Es konnte durch einfaches Stehenlassen des mit den Metallionen beladenen Harzes unter diesen Lösungen ein großer Teil der Cu^{2+}-Ionen wieder eluiert werden, wobei das vorher tief grün gefärbte Harz wieder farblos wurde.

Durch Waschen des beladenen Harzes mit diesen Lösungen in einer Säule sollten sich die Metallionen quantitativ entfernen lassen Das z. T. regenerierte und gewaschene Harz hatte wieder dieselben komplexbildenden Eigenschaften wie das ursprüngliche Harz.

Um Aussagen über die Art der Komplexbildung am Harz 3 machen zu können, wurde das mit Cu^{2+}-Ionen beladene Harz in einem Fall isoliert, mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Das IR-Spektrum (s. Tabellen 14 u. 16) zeigt, daß sich die Banden des freien Harzes 3 beim Übergang zum mit Cu^{2+}-Ionen beladenen Harz in analoger Weise geändert haben, wie die entsprechenden Banden beim Übergang von der Pyrazol-carbonsäure-(3(5)) zum Cu^{2+}-Komplex dieser Verbindung. Dies legt nahe, daß die gleiche 1 : 1 Komplexbildung am Harz 3 stattgefunden hat, wie sie für den Komplex des Monomeren (s. Seite 63) diskutiert wurde.

4.4. Diskussion der Ergebnisse

Es läßt sich durch vernetzende Copolymerisation von 3(5)-Vinylpyrazolderivaten zu Harzen mit den Eigenschaften eines chelatbildenden Ionenaustauschers gelangen,wenn die Monomereinheiten Gruppen tragen, die wie die Carboxylgruppe eine hinreichend starke Quellbarkeit in Wasser hervorrufen. Man kann dann Harze mit einer sehr hohen Ionenkapazität erhalten, wie es am Beispiel von Harz 3 gezeigt wurde.

Harz 1 ist wegen seiner geringen hydrophilen Eigenschaften und der dadurch bedingten geringen Quellbarkeit und langsamen Ionenaufnahme als komplexbildender Ionenaustauscher nicht zu verwenden.

Es läßt sich erwarten, daß durch Variation der Polymerisationsbedingungen, des Vernetzergehaltes und bei Harz 1 durch Einbau von hydrophilen Gruppen mit Hilfe entsprechender Copolymerer auch Harze mit noch besseren Eigenschaften als die der untersuchten darzustellen sind.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. In einem Tottoli-Apparat wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Die dargestellten Vinylpyrazole zeigen, wenn ihr Schmelzpunkt über 150 °C liegt, nur dann einen definierten Schmelzpunkt, wenn man ihn in einem Heizbad bestimmt, das bereits vorher auf eine Temperatur kurz unterhalb des Schmelzpunktes erwärmt worden ist.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Beckmann IR 12 Infrared Spectrophotometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 aufgezeichnet. Als Lösungsmittel diente wegen der Schwerlöslichkeit der Pyrazolderivate fast ausschliesslich deuterierte Trifluoressigsäure.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian M 66 Mass Spectrometer aufgenommen. Die C-H-N-Analysen wurden durch einen F & M Carbon Hydrogen Nitrogen Analyser Model 185 durchgeführt.

Die Metallionenanalysen wurden in folgender Weise durchgeführt. Die Komplexe wurden mit einem Gemisch conc. HNO_3(p.A.), conc. H_2SO_4 (p.A.) und Perhydrol (p.A.) - jeweils zu gleichen Volumenteilen - aufgeschlossen, sodann wurde zur Trockne abgeraucht und anschliessend der Rückstand mit Wasser aufgenommen. In dieser Lösung wurde die Metallionenkonzentration durch komplexometrische Titration bestimmt.

Die mittleren Molekulargewichte der Homopolymerisate wurden mit einem Mechrolab Vapor Pressure Osmometer Model 302 bestimmt.

Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wurde in jedem

Fall durch Dünnschichtchromatogrphie überprüft.

Für die Aufnahme der IR-Spektren gilt der Dank Frau E. Sommer, für die Massenspektren Fräulein U. Meyer. Herrn Dr. D. Rewicki und Fräulein S. Heydolph wird für die Diskussion und Aufnahme der NMR-Spektren gedankt.

2. Darstellung von Vinyldiazomethan (VDM)

Ansatz 186 g (1,0 Mol) I a [35]

Man bereitet sich für jeden Ansatz neu eine Lösung von 186 g Ia in 1,86 l trockenem Äther und 180 ml trockenem Isobutanol. Für mehrere Ansätze bereitet man sich einige Liter einer Lösung von 1 Gew. % Natrium in trockenem Isobutanol.

Als Reaktionsgefäß dient ein 250 ml Dreihalskolben, der durch ein thermostatisiertes Glycerinbad über einen Magnetrührer mit Heizplatte geheizt wird. Die mittlere Öffnung des Kolbens ist mit einem 250 ml fassenden kalibrierten Tropftrichter versehen, der soweit verlängert ist, daß sein Ende bis über die Flüssigkeitsoberfläche im Kolben reicht, wenn dieser mit 50 - 70 ml Flüssigkeit beschickt ist. Im Kolben befindet sich ein Teflon-Magnetstäbchen. Vom Kolben aus führt eine 50 cm Vigreuxkolonne mit einem Claisenaufsatz zu einem absteigenden Kühler. Dieser ist über eine kurze Polyäthylenschlauchverbindung mit einem NS-29-Waschflaschenaufsatz verbunden, dessen leicht gebogenes Einleitungsrohr bis zum Boden eines 1 l Dreihalskolbens leitet. Das Ausleit-Ende des Waschflaschenaufsatzes ist zum Feuchtigkeitsausschluss mit einem KOH-Rohr verbunden. Der 1 l Kolben wird in einem großen Dewargefäß mit einem Methanol-Trockeneis-Gemisch auf -50 °C gekühlt. Der Auffangkolben wird mit dunklen Tüchern gegen Lichteinwirkung geschützt. Nach Durchspülen der gesamten Apparatur mit trockenem Stickstoff wird der noch leere Reaktionskolben durch das Heizbad auf 70 - 80 °C erwärmt. Man füllt nun den Tropf-

trichter mit 180 ml der genannten Lösung von Ia in Äther / Isobutanol. Darauf gibt man durch die seitliche Öffnung des 250 ml Reaktionskolbens eine Mischung von 50 ml der 1%igen Natriumisobutylatlösung mit 20 - 30 ml trockenem Äther. Nach 30 Sekunden fängt man unter Rühren an, die Lösung der Nitrosoverbindung zügig aus dem Tropftrichter - etwa 8 ml pro Minute - zuzutropfen. Nach Zugabe von 20 - 30 ml beginnt VDM mit dem Äther überzugehen, erkenntlich an der roten Farbe, die das Destillat annimmt. Die gesamten 180 ml werden in 20 - 25 Min. zugegeben. Anschliessend werden durch den Tropftrichter noch etwa 20 - 30 ml trockener Äther nach und nach zugetropft, bis das Destillat farblos übergeht.

Sodann wird schnell der Reaktionskolben durch einen anderen 250 ml Dreihalskolben ersetzt und der Tropftrichter umgetauscht. Es wird die gesamte bisher genannte Operation wiederholt. Im Laufe eines Tages kann - nach Austausch auch des Auffangkolbens, wenn dieser gefüllt ist - dieser Arbeitsgang etwa 12mal durchgeführt werden. Man erhält dann 1,8 - 1,9 l dunkelroter ätherischer Lösung des VDM.

Der Gehalt an VDM wird nach der Methode von Ch.D.Hurd u.a.[33] bestimmt, jedoch mit Trinitrobenzoesäure statt mit 4-Nitrobenzoesäure.

Die so dargestellten ätherischen Lösungen von VDM werden sofort nach der Gehaltsbestimmung umgesetzt und soweit wie möglich vor Lichteinwirkung geschützt. Die bis zum Abschluss der Darstellung erhaltenen Mengen an VDM werden im Dunkeln bei Temperaturen unter -20 °C aufbewahrt.

Ausb. 175 - 230 mMol (17,5-23,0%) VDM in Äther

3. Darstellung aktivierter Acetylenderivate

3.1. Darstellung bekannter Acetylenderivate

Die Darstellung der aktivierten Acetylenderivate IIa-h und IIk-p erfolgt nach bekannten Synthesewegen. Die entsprechende Literatur ist jeweils bei der experimentellen Beschreibung ihrer Umsetzung mit VDM oder DM im Ansatz zitiert.

3.2. Darstellung von 4-Nitro-phenyl-propargylaldehyd über sein Acetal

a. 4-Nitro-phenyl-propargylaldehyd-diäthylacetal (IIi)

Ansatz	66,0 g	(0,45 Mol)	IIp [76]
	66,6 g = 75 ml	(0,45 Mol)	Orthoameisensäure-äthylester
	6,0 g		Zinkjodid

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Stickstoffeinleitungsrohr, Innenthermometer und einer 50 cm Vigreuxkolonne werden 50 ml des Orthoesters unter Stickstoffbelüftung auf 110 °C erwärmt. Dann wird das Zinkjodid und die gesamte Menge des Acetylenderivats zugegeben.

Die letzten Reste des Acetylenderivats werden mit 25 ml Orthoester vollständig in den Kolben gespült. Beim Erwärmen auf 130 °C entsteht unter Rühren eine homogene braune Lösung. Innerhalb einer Stde. wird die Badtemperatur schrittweise auf 210 °C erhöht. Es destillieren etwa 30 ml Äthanol (Sdp. 52 - 80 °C) ab. Darauf wird nach dem Abkühlen der ölige Rückstand 5mal mit 200 ml Äther digeriert und vom Unlöslichen abgesaugt. Nach Abdestillieren des Äthers aus den gesammelten Auszügen am Rotationsverdampfer bleiben etwa 80 g eines braunen Öls zurück. Sodann wird daraus bei 120 °C (0,1-0,01 mm) der Anteil an nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen abdestilliert, bzw. sublimiert. Der Rückstand wird im Hochvac. destilliert. Man erhält ein hellgelbes viskoses Öl, das beim Stehen im Eis-

schrank nach einiger Zeit erstarrt.

Ausb. 47,0 g (42,9 %) IIi
Sdp.$_{0,07}$ 124 - 124,5 °C
Schmp. 41 - 42 °C

$C_{13}H_{15}NO_4$ (249,26)

Ber.	C	62,64	H	6,07	N	5,62
Gef.	C	62,69	H	6,04	N	5,62

b. 4-Nitro-phenyl-propargylaldehyd (IIj)

Ansatz 47,0 g (0,1886 Mol) IIi

Das Acetal wird in 279,8 ml Eisessig heiss gelöst. Die Lösung wird einmal kurz aufgekocht. Darauf werden 50 ml Wasser zugegeben und die klare Lösung etwa 1 Min. zum Sieden erhitzt. Nach weiterer Zugabe von 50 ml Wasser wird die Lösung trübe. In die siedende Lösung wird darauf so lange wieder Eisessig gegeben, bis die Lösung klar wird. Anschliessend läßt man abkühlen und fällt mit gesättigter Natriumchloridlösung ein gelbes Produkt aus, das abgesaugt und mehrfach mit Wasser gewaschen wird.

Ausb. 30,1 g (93,9 %) IIj
Schmp. 121 - 121,5 °C

Der Aldehyd - 13,4 g - kann aus 850 ml Benzin (Sdp.90 - 110 °C) unter Aufkochen mit Aktivkohle umkristallisiert werden. Beim Abkühlen fallen 11,0 g weissgelbe Nadeln aus. Schmp. 123 - 123,5 °C.

$C_9H_5NO_3$(175,14)

Ber.	C	61,72	H	2,88	N	8,00
Gef.	C	61,84	H	2,84	N	8,07

4. Umsetzung von Vinyldiazomethan mit aktivierten Dreifachbindungen

4.1. Allgemeines

Die Umsetzungen werden in der Weise durchgeführt, daß die gesamte Menge des Acetylenderivats entweder in reiner Form oder in wenig absolutem Äther gelöst zu der kalten ätherischen Lösung des VDM bei -20 - 0 °C auf einmal zugegeben wird. Sodann lässt man die Reaktionsmischung unter Feuchtigkeitsausschluss (KOH-Rohr) im Dunkeln stehen, wobei die Temperatur der Lösung mit der Zeit auf Raumtemperatur steigt. Wenn die rote Farbe des VDM verschwunden ist, wird aufgearbeitet.

4.1.1.1. Umsetzung von VDM mit Propiolsäureäthylester(IIa)

a. Ansatz 3,46 g (35,27 mMol) IIa [72]
(35,5 mMol) VDM in 505 ml Äther

Die Lösung ist nach 1 Stde. noch kräftig rot. Erst nach 6 Stdn. ist die Reaktionsmischung farblos geworden. Anschliessend wird der Äther am Rotationsverdampfer abdest. Es bleibt ein weisser Rückstand, der mit 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) in eine Fritte überführt und dreimal mit 20 ml Petroläther gewaschen wird. Man erhält III als farbloses Pulver vom Schmp. 91 - 92 °C.

Ausb. 3,69 g (63,0 %) III

Durch Umkristallisieren von 3,6 g III aus 200 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) erhält man 1,9 g farblose Kristalle vom Schmp. 91,9 - 92,0 °C.

$C_8H_{10}N_2O_2$ (166,18)

Ber.	C	57,82	H	6,07	N	16,86
Gef.	C	57,77	H	6,05	N	17,01

b. Ansatz 10,1 g (103 mMol) IIa
(87 mMol) VDM in 905ml Äther

Nach einer Stde. ist die Reaktionsmischung noch genauso dunkelrot wie bei der Zugabe des Acetylenderivates. Nach 3 Stdn. ist sie rosarot, nach 5 Stdn. schwach rosa und nach 6 Stdn. farblos. Nach 12 Stdn. wird der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, Nach Zusatz von 200 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Dieser wird mit 500 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) ausgekochtund heiss filtriert. Der teils harzige Rückstand wird noch zweimal in gleicher Weise mit je 500 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) behandelt. Als Rückstand bleiben insgesamt 2 g unlöslicher harziger Substanz zurück. Das Lösungsmittel der letzten beiden Auszüge wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der weisse, feste Rückstand je zweimal mit je 100 ml Petroläther (Sdp.40 - 80 °C) ausgekocht und heiss filtriert. Alle erhaltenen Filtrate werden vereinigt. Beim Erkalten scheiden sich weisse Kristalle ab, die abgesaugt und zweimal mit 50 ml kaltem Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen werden.

Ausb. 8,77 g (60,5 %) III
Schmp. 91,2 - 92,2 °C

Zur weiteren Reinigung werden 8,4 g in 1,1 l Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Beim Abkühlen kristallisieren schneeweisse Kristallbüschel aus. Nach dem Absaugen und zweimaligem Waschen mit je 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) erhält man 6,7 g III vom Schmp. 92,0 - 92,5 °C.

4.1.1.2. Verseifung des 3(5)-Vinyl-pyrazolcarbonsäure-(5(3))-äthylesters

Ansatz 361 mg (2,17 mMol) III

werden mit einer Lösung von 451 mg KOH in 0,55 ml Wasser und

1,1 ml Äthanol 4 Stdn. auf 100 - 110 °C erwärmt. Anschliessend werden unter Eiskühlung 0,9 ml 38%ige Salzsäure zugetropft. Der weisse Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Man erhält ein weisses Pulver.

Ausb. 254,5 mg (85 %) IV
Schmp. 208 - 210 °C (Zers.)

Die gesamte Menge wird aus 8 ml Wasser umkristallisiert. Beim Abkühlen kristallisieren weisse Nadeln aus, die dreimal mit wenig Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Schmp. 210 - 210,5 °C.

$C_6H_6N_2O_2$ (138,12)

Ber.	C	52,17	H	4,38	N	20,28
Gef.	C	52,17	H	4,41	N	20,42

4.1.2.1. Umsetzung von VDM mit Tetrolsäureäthylester(IIb)

Ansatz 8,97 g (80 mMol) IIb [73]
(40 mMol) VDM in 725 ml Äther

Die Reaktionsmischung ist auch nach 21 Stdn. noch schwach rosa gefärbt. Nach Abdestillation des Äthers am Rotationsverdampfer bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Wasserstrahlvac. fraktioniert destilliert wird. Man erhält fast die gesamte Menge des eingesetzten IIb wieder zurück.

Ausb. 8,7 g (97 %) IIb
Sdp. $_{11}$ 60 - 62 °C
(Lit.[73] Sdp.$_{752}$ 163 - 164 °C)

4.1.3.1. Umsetzung von VDM mit Phenyl-propiolsäure-äthyl-ester (IIc)

Ansatz	20,1 g	(115,5 mMol)	IIc [74]
		(89,3 mMol)	VDM in 935 ml Äther

Nach 24 Stdn. ist die Lösung noch schwach rosa gefärbt. Nach Abdestillation des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Hochvac. destilliert wird. Zuerst sublimieren 5,55 g (90,5 %) Pyrazol ab in Form von weissen Kristallen vom Schmp. 67 °C (Lit. [75] Schmp. 69 - 70 °C). Sodann werden 16,9 g (84,1 %) des eingesetzten IIc wieder gewonnen. Sdp.$_1$ 75 - 90 °C (Lit. [74] Sdp.$_{13}$ 144 °C).

4.1.4.1. Umsetzung von VDM mit 4-Nitro-phenyl-propiolsäure-äthylester (IId)

Ansatz	20,0 g	(91,25 mMol)	IId [76] in 250 ml Äther suspendiert
		(90,0 mMol)	VDM in 915 ml Äther

Nach 3 Stdn. hat sich der gesamte Ester, der anfangs im Äther suspendiert war, gelöst. Die Lösung ist dann immer noch kräftig rot. Nach 5 Stdn. ist sie heller rot bis rosa gefärbt. Nach 19 Stdn. ist die Lösung gelb. Der sodann am Rotationsverdampfer abdestillierte Äther ist farblos. Es bleibt ein gelbes Festprodukt zurück, das mit 100 ml Petroläther (Sdp.40-80 °C) in eine Fritte überführt und noch zweimal mit 100 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen wird. Man erhält 21,3g eines Gemisches von IId und des Vinyl-pyrazolderivates. Aus den Petroläther-Waschlösungen wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das zweimal mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt wird. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Aus dem Rückstand sublimieren bei 70 °C 780 mg (12,73%) Pyrazol vom Schmp. 63 - 67 °C (Lit. [75] Schmp. 69 - 70 °C). Das Pyrazol zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit authentischem Material.

Aus dem genannten Gemisch von IId und dem Vinyl-pyrazolderivat trennt man das Erstere durch Digerieren in 300 ml Benzol ab. Dann saugt man das nicht gelöste Produkt ab und wäscht zweimal mit je 50 ml Benzol. Man erhält 14,395 g eines gelben Produkts vom Schmp. 136 - 142 °C. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man 4,83 g (24,15 %) der eingesetzten Menge IId vom Schmp. 116-118 °C (Lit. [77] Schmp. 123 - 123,8 °C) zurück. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem IId zeigt keine Depression. Die 14,395 g noch unreinen Pyrazolderivats werden aus 1,05 l Benzo umkristallisiert. Es fallen beim Erkalten weisse Nädelchen aus der gelben Lösung aus, die abgesaugt und zweimal mit 30 ml Benzol gewaschen werden. Man erhält V als weisses, kristallines Produkt.

Ausb. 12,45 g (48,15 %) V
Schmp. 147 - 149 °C

Zur weiteren Reinigung sublimiert man das Produkt im Hochvac. bei 130 °C. Man erhält eine schneeweisse Substanz vom Schmp. 148,5 - 149 °C.

$C_{14}H_{13}N_3O_4$ (287,27)

Ber.	C	58,53	H	4,56	N	14,63
Gef.	C	58,60	H	4,61	N	14,63

4.1.4.2. Strukturbeweis für V

a. Verseifung und Oxidation

Ansatz 782,7 mg (2,725 mMol) V

werden zuerst mit 597,5 mg KOH in 5 ml Wasser für eine Stde. auf 70 - 80 °C erwärmt. In die entstandene gelbe z. T. verharzte Lösung werden 2,27 g $KMnO_4$ in 69 ml Wasser im Verlauf von 45 Min. bei 70 - 80 °C zugetropft. Wenn die Lösung eine bleibende violette Färbung annimmt, lässt man abkühlen, säuert

dann mit halbkonz. H_2SO_4 an und leitet so lange SO_2 ein, bis die Lösung farblos wird. Den gelantinösen weissen Niederschlag saugt man ab, wäscht ihn dreimal mit 20 ml kaltem Wasser und trocknet im Vac.

Ausb. 664,4 mg (87,97 %) VI
Schmp. 260 - 262 °C (Zers.)

Zur Reinigung kristallisiert man diese Menge aus 120 ml Wasser um. Beim Erkalten fällt ein gelatinöser weisser Niederschlag aus, der abgesaugt, zweimal mit je 8 ml Wasser gewaschen und dann getrocknet wird. Man erhält 534,0 mg vom Schmp. 262 °C (Zers.). Ein Mischschmp. mit dem Oxidationsprodukt des XVI zeigt keine Depression.

$C_{11}H_7N_3O_6$ (277,19)

Ber.	C	47,66	H	2,55	N	15,16
Gef.	C	47,63	H	2,52	N	15,05

b. Decarboxilierung von VI

Ansatz 377,8 mg (1,363 mMol) VI

Die Dicarbonsäure wird in einer Sublimationsapparatur auf 280 °C erwärmt. Sie schmilzt dabei unter Aufschäumen. Es destilliert dabei ein am Kühler erstarrendes gelbweisses Produkt ab. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird bei 200 °C im Wasserstrahlvac. sublimiert. Man erhält VII als gelbweisses Sublimat.

Ausb. 156,8 mg (60,82 %) VII
Schmp. 189 - 190 °C
(Lit. [78] Schmp. 190 °C)

Der Mischschmp. mit authentischem VII zeigt keine Depression. Zur weiteren Reinigung werden 124,0 mg aus einem Liter Benzin

(Sdp. 80 - 110 °C) umkristallisiert. Man erhält 63,3 mg vom Schmp. 189,5 - 190,5 °C.

$C_9H_7N_3O_2$ (189,17)

Ber.	C	57,14	H	3,73	N	22,21
Gef.	C	57,06	H	3,79	N	22,04

4.1.5.1. Umsetzung von VDM mit Acetylendicarbonsäuredimethylester(IIe)

Ansatz 13,65 g (96 mMol) IIe
(93 mMol) VDM in 933 ml Äther

Bereits nach einer halben Stde. ist die Farbe der Reaktionsmischung von anfänglich tief weinrot in rosa übergegangen. Nach einer Stde. ist die Lösung praktisch farblos mit nur noch einem geringen rötlichen Stich. Nach 12 Stdn. wird der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es bleiben 21 g eines gelben Festproduktes zurück. Diese werden mit 200 ml Benzol im Wasserbad erwärmt. Der größte Teil der Substanz löst sich, ein geringerer erstarrt an der Wand des Kolbens gallerteartig. Es wird heiss filtriert und das Filtrat mit 550 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) versetzt. Es fällt ein gelbes Öl aus, das beim leichten Erwärmen erstarrt. Die überstehende noch warme Lösung wird abdekantiert und ein weiterer Liter Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) wird zugegeben. Es fallen nun weisse, verfilzte Nädelchen aus. Diese werden abgesaugt und dreimal mit je 20 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen. Man erhält 8,9 g vom Schmp. 108 - 109 °C.

Das gallerteartige Produkt, das sich in den zuerst angewandten 200 ml Benzol nicht löste, und das primär ausgefallene gelbe Produkt werden auf dem Wasserbad nochmals mit 300 ml Benzol ausgekocht. Die erhaltene Lösung wird heiss filtriert und zur Mutterlauge der Hauptfällung gegeben. Es fallen darauf nochmals 7,02 g gelbweisse Nädelchen vom Schmp. 107 -109,5 °C aus.

Gesamtausb. 15,92 g (81,4 %) VIII

Zur weiteren Reinigung werden 7,6 g VIII in 250 ml Benzol heiss gelöst. Es wird mit Aktivkohle aufgekocht und heiss filtriert. Zum Filtrat werden 930 ml Benzin (Sdp. 90 - 100 °C) so langsam zugegeben, daß die Lösung immer siedet. Die erhaltene klare Lösung lässt man erkalten. Man erhält schneeweisse Kristallbüschel. Nach Absaugen und dreimaligem Waschen mit je 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) erhält man 5,75 g VIII vom Schmp. 108,5 - 109 °C.

$C_9H_{10}N_2O_4$ (210,19)

Ber.	C	51,42	H	4,80	N	13,33
Gef.	C	51,27	H	4,65	N	13,50

4.1.5.2. Verseifung des 3(5)-Vinyl-pyrazoldicarbonsäure-(4.5(3))-dimethylesters (VIII)

Ansatz 890,2 mg (4,235 mMol) VIII

Der Ester wird mit einer Lösung von 983 mg KOH in 1,2 ml Wasser und 2,5 ml Äthanol 5 Stdn. auf 100 - 110 °C erwärmt. Vom teilweise gebildeten harzigen Produkt wird abdekantiert und zur Lösung 1 ml 38%iger HCl in 10 ml Wasser unter Kühlung zugegeben. Es fällt ein weisses Produkt aus, das abgesaugt und zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen wird.

Ausb. 673,2 mg (87,27 %) IX
Schmp. 225 - 230 °C (Zers.)

Die gesamte Menge wird zur weiteren Reinigung aus 25 ml 12%iger HCl umkristallisiert. Man erhält farblose, verfilzte Nädelchen, die abgenutscht und dreimal mit je 5 ml Wasser gewaschen werden.

Ausb. 357,7 mg IX
Schmp. 228 - 232 °C (Zers.)

$C_7H_6N_2O_4$ (182,13)

Ber.	C	46,16	H	3,22	N	15,38
Gef.	C	46,02	H	3,59	N	15,30

4.1.6.1. Umsetzung von VDM mit Propargylaldehyd (IIf)

a. Ansatz 1,74 g (32,19 mMol) IIf [79]
(31,6 mMol) VDM in 450 ml Äther

Bereits 45 Min. nach der Zugabe des Aldehyds ist die vorher tiefrote Lösung nur noch schwach rosa. Nach 1 1/2 Stdn. ist sie farblos. Aus der Lösung fällt beim Stehenlassen über Nacht ein weisses Pulver aus. Nach Abdestillation des Äthers am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. erhält man ein weisses Produkt, das abgenutscht und dreimal mit wenig Äther gewaschen wird.

Ausb. 2,394 g (62,0 %) X
Schmp. 193 - 194,5 °C

Zur weiteren Reinigung werden 120 mg im Hochvac. bei 140 - 150 °C sublimiert. Man erhält 80 mg einer weissen Festsubstanz vom Schmp. 190 - 192 °C.

$C_6H_6N_2O$ (122,12)

Ber.	C	59,01	H	4,95	N	22,94
Gef.	C	58,98	H	5,08	N	22,80

b. Ansatz 6,0 g (111 mMol) IIf
(106 mMol) VDM in 890 ml Äther

Die Entfärbung der VDM-Lösung erfolgt mit derselben Geschwin-

digkeit, wie bei Ansatz a. beschrieben. Nach 4 Stdn. wird der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das zurückbleibende, weisse Festprodukt wird in eine Fritte überführt und dreimal mit 30 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen. Man erhält 9,9 g vom Schmp. 191 - 192 °C. Aus der Waschlösung können nochmals 858,7 mg vom Schmp. 188 - 190 °C erhalten werden.

Gesamtausb. 10,76 g (83,1 %)

4.1.6.2. Darstellung von 3(5)-Vinyl-pyrazol-aldoxim-(5(3)) (XI)

Ansatz 1,53 g (12,5 mMol) X

Es werden 23,8 ml n-Propanol und 16,5 ml einer Lösung von 20,62 mMol Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser / n-Propanol (1 : 3) auf 80°C erwärmt. Unter Rühren gibt man den Aldehyd dazu. Anschliessend fügt man eine Lösung von 1,2 g Pottasche in 6,35 ml Wasser hinzu. Wenn das Aufschäumen beendet ist, erwärmt man noch 10 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten wird das Wasser am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert und der feste Rückstand mehrfach ausgeäthert. Zur ätherischen Lösung wird ein dreifacher Überschuß Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gegeben. Es fällt ein klebriges gelbweisses Produkt aus, das nach längerem Stehen im Eisschrank kristallisiert.Man erhält 1,627 g unreines XI vom Schmp. 116 - 121 °C. Das Produkt lässt sich durch Sublimation im Hochvac. bei 110 °C reinigen. Man erhält weisse Kristalle.

Ausb. 1,568 g (91,5 %) XI
Schmp. 120,5 - 121,5 °C

$C_6H_7N_3O$ (137,14)

Ber.	C	52,54	H	5,15	N	30,64
Gef.	C	52,38	H	5,06	N	30,44

4.1.7.1. Umsetzung von VDM mit Tetrolaldehyd (IIg)

a. Ansatz 1,7 g (25,0 mMol) IIg
(13 mMol) VDM in 290 ml Äther

Nach einer Stde. ist die Lösung, die bei Zugabe des Aldehyds tiefrot gefärbt war, noch unverändert in ihrer Farbe. Nach 4 Stdn. ist sie mittelrot, nach 20 Stdn. ist sie schwachgelb gefärbt. Sodann wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das mit 250 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) versetzt wird. Es fällt ein gelbweisses Produkt aus, das abgesaugt und mehrfach mit Äther gewaschen wird.

Ausb. 437,0 mg (24,7 %) XII
Schmp. 148 - 150 °C

b. Ansatz 3,744 g (55 mMol) IIg
(48 mMol) VDM in 1,05 l Äther

Die Entfärbung geht analog wie bei Ansatz a. Die Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise. Man erhält ein gelbweisses Produkt.

Ausb. 777,6 mg (11,9 %) XII
Schmp. 148 - 151 °C

Zur weiteren Reinigung werden 295 mg im Hochvac. bei 120 °C sublimiert. Man erhält 160,4 mg eines gelbweissen Festprodukts vom Schmp. 153,5 °C.

$C_7H_8N_2O$ (136,16)

Ber.	C	61,75	H	5,92	N	20,59
Gef.	C	61,70	H	5,85	N	20,42

4.1.8.1. Umsetzung von VDM mit Phenyl-propargylaldehyd (IIh)

Ansatz 23,74 g (182,4 mMol) IIh [81]
(153,7 mMol) VDM in 1,59 l Äther

Noch 4 Stdn. nach der Zugabe des Aldehyds ist die Reaktionsmischung unverändert tiefrot. Nach 20 Stdn. ist die Lösung stark gelb gefärbt. Der Äther wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Er ist noch sehr schwach rosa gefärbt. Es bleibt ein rotes Öl zurück, das mit 90 ml Äther gelöst und sodann mit 600 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) versetzt wird. Es fällt ein öliges Produkt aus, aus dem sich bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank weissgelbe Kristalle abscheiden. Die überstehende Lösung wird abgegossen und die zurückbleibende teils feste, teils ölige Masse wird mit 60 ml Äther digeriert. Der Äther löst die öligen Bestandteile heraus. Das zurückbleibende gelbe Festprodukt wird mehrfach mit wenig Äther gewaschen.

Ausb. 2,139 g (7,0 %) XIII
Schmp. 174 °C

Das durch den Äther gelöste, ölige Produkt, lässt sich im Hochvac. bis auf einen geringen Rückstand destillativ aufarbeiten. Es lässt sich keine einheitliche Fraktiion erhalten, jedoch destilliert eine größere Menge (etwa 50 % der eingesetzten Menge) im Siedebereich des IIh über.

Zur weiteren Reinigung des erhaltenen XIII wird das Produkt aus 600 ml Benzol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält weisse Schuppen, die abgesaugt und mit Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 1,645 g eines perlmuttartig glänzenden weissen Produkts vom Schmp. 174 - 176 °C.

$C_{12}H_{10}N_2O$ (198,22)

Ber.	C	72,71	H	5,09	N	14,13
Gef.	C	72,95	H	5,12	N	14,20

4.1.8.2. Strukturbeweis für XIII

a. Oxidation

Ansatz 2,24 g (9,21 mMol) XIII

Der Aldehyd wird in einer Lösung von 1,29 g KOH in 31,8 ml Wasser bei 80 - 90 °C gelöst. In diese warme Lösung wird eine Lösung von 6,94 g $KMnO_4$ in 210 ml Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 Stdn. auf 80 - 90 °C erwärmt. Anschliessend lässt man erkalten, säuert mit 15 ml halbkonz. H_2SO_4 an und leitet in die Lösung so lange SO_2 ein bis die Violett- und Braunfärbung verschwunden ist. Der erhaltene, voluminöse weisse Niederschlag wird abgesaugt und dreimal mit wenig Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird das Produkt aus 80 ml Wasser umkristallisiert.

Ausb. 1,695 g XIV
Schmp. 208 - 211 °C (Zers.)
Lit. [82] Schmp. 235 °C

b. Decarboxilierung

Ansatz 445,2 mg unreines XIV

Das erhaltene Oxidationsprodukt wird in einer Sublimationsapparatur im Wasserstrahlvac. auf 250 - 260 °C erwärmt. Es sublimiert ein weissgelbes, klebriges Produkt, das in Äther teilweise gelöst und von dem ungelösten Bestandteil abgesaugt wird. Nach Abdunsten des Äthers bleibt ein mit der Zeit kristallisierendes Öl zurück. Dieses Produkt wird sodann im Hochvac. bei 140 - 180 °C resublimiert. Das Sublimat wird sodann

mit 25 ml Wasser umkristallisiert. Man erhält ein weisses Produkt, das mit wenig Wasser gewaschen wird.

Ausb.	94,6 mg	unreines XV
	Schmp. 60 - 70 °C	

Zur weiteren Reinigung wird das Produkt der präparativen DC unterworfen. Man gewinnt durch Eluation 12,4 mg XV vom Schmp. 71 - 73 °C (Lit.[82] Schmp. 78 °C). Der Mischschmp. mit einer Probe authentischem XV vom Schmp. 78 °C liegt beim Schmp. 76 °C. Das Produkt zeigt ebenfalls ein NMR-Spektrum, das mit dem des authentischen XV identisch ist.

4.1.9.1. Umsetzung von VDM mit 4-Nitro-phenyl-propargyl-aldehyd(IIj)

Ansatz	15,15 g	(86,5 mMol)	IIj
		(86,5 mMol)	VDM in 930 ml Äther

Um den noch teilweise nicht gelösten Aldehyd vollständig zu lösen, werden nochmals 375 ml Äther hinzugegeben. Nach einer Stde. ist die Lösung noch kräftig rot, es beginnen jedoch aus der klaren Lösung derbe Kristalle auszukristallisieren. Nach 4 Stdn. ist die Lösung mittelrot bis hellrot. Die ausgeschiedenen Kristalle haben sich vermehrt. Nach 7 Stdn. ist die Lösung nur noch gelborange. Am nächsten Tag werden die entstandenen Kristalle abgesaugt, zweimal mit je 50 ml Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält ein beige-bräunliches Festprodukt vom Schmp. 215 - 217,5 °C.

Ausb.	4,685 g	(22,27 %)	XVI

Aus der Mutterlauge lässt sich nur ein destillativ nicht aufzuarbeitendes und auch nicht zur Kristallisation zu bringendes Öl isolieren. Das erhaltene Festprodukt wird zur Reinigung aus 5,8 l Benzol umkristallisiert. Man erhält 3,60 g eines beigen

Produktes vom Schmp. 216,5 - 217 °C. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen auf 0,5 l und Versetzen mit 250 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) nochmals 754,8 mg vom Schmp. 217,5 - 218 °C isolieren.

$C_{12}H_9N_3O_3$ (243,22)

Ber.	C	59,26	H	3,73	N	17,28
Gef.	C	59,18	H	3,81	N	17,26

4.1.9.2. Strukturbeweis für XVI

a. Oxidation

Ansatz 593,2 mg (2,444 mMol) XVI

Das Pyrazolderivat wird zu einer Lösung von 554,8 mg KOH in 5 ml Wasser gegeben. Zu der entstehenden gelb-roten z.T. verharzten Mischung werden 1,645 g $KMnO_4$ in 50 ml Wasser bei 80°C innerhalb von 45 Min. zugetropft. Die entstandene Reaktionsmischung läßt man abkühlen, säuert mit halbkonz. H_2SO_4 an und leitet so lange SO_2 ein, bis die Mischung entfärbt ist. Der gelatinöse, weisse Niederschlag wird abgesaugt und zweimal mit 20 ml kaltem Wasser gewaschen.

Ausb. 669,9 mg (99,05 %) VI
Schmp. 259 - 269 °C

Die gesamte Menge wird aus 100 ml Wasser umkristallisiert. Man erhält 545,7 mg VI vom Schmp. 261,5 °C (Zers.). Der Mischschmp. mit dem Oxidationsprodukt von V zeigt keine Depression. Auch in der DC zeigen beide Oxidationsprodukte ihre Identität.

4.1.10.1. Umsetzung von VDM mit Acetylendialdehyd-tetra-äthylacetal (IIk)

Ansatz	20,8 g	(90,31 mMol)	IIk [83]
		(44,3 mMol)	VDM in 475 ml Äther

Die tiefrote Farbe der Reaktionsmischung ist nach 3 Stdn.noch unverändert. Nach 20 Stdn. ist die Lösung gelb-rosa, nach 30 Stdn. nur noch schwach gelblich gefärbt. Sodann wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Es bleiben 25,4 g eines gelben Öls zurück. Dieses wird im Hochvac. destilliert. Die gesamte dest. Menge (23,4 g) wird mit 250 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) versetzt und es wird zehnmal mit 15 ml Wasser ausgeschüttelt. Das Wasser wird abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvac. destilliert.Man erhält 1,81 g Pyrazol (60,0 %) vom Schmp. 63 - 67 °C (Lit. [75] Schmp. 69 - 70 °C).

Aus der Petrolätherphase wird der Petroläther abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl im Wasserstrahlvac. destilliert. Man erhält 20,1 g (96,64 %) IIk vom Sdp.$_{10}$ 120 - 130 °C zurück (Lit. [83] Sdp.$_{11}$ 127 °C)

4.1.11.1. Umsetzung von VDM mit Methyl-äthinyl-keton(III)

Ansatz	7,0 g	(102,8 mMol)	III [84 u. 85]
		(96 mMol)	VDM in 920 ml Äther

Nach 1 1/2 Stdn. ist die zuvor tiefrote Reaktionsmischung nur noch rosarot, nach 3 Stdn. nur noch schwach rosa und nach 5 Stdn. ist sie farblos. Sodann wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Es bleibt ein weisses Festprodukt zurück, das in eine Fritte überführt und dreimal mit je 40 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen wird. Man erhält 11,667 g eines weissgelblichen Produkts vom Schmp. 116 - 117 °C. Aus der Waschlösung lassen sich nochmals 657 mg eines gelben Produktes vom Schmp. 110 - 111 °C iso-

lieren.

Gesamtausb. 12,314 g (94,2 %) XVII

Zur weiteren Reinigung wird die gesamte Menge aus 2,3 l Benzin (Sdp. 80 - 110 °C) umkristallisiert. Es kristallisieren weisse Kristalle aus, die abgenutscht und dreimal mit je 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen werden. Man erhält 11,532 g XVII vom Schmp. 117 - 118 °C. Hiervon werden 2 g in 10 ml Benzol umkristallisiert. Man erhält weisse Flitter, die abgesaugt und zweimal mit je 5 ml Benzol gewaschen werden. Ausbeute 1,7 g vom Schmp. 117 - 118 °C.

$C_7H_8N_2O$ (136,16)

Ber.	C	61,75	H	5,92	N	20,58
Gef.	C	61,94	H	5,76	N	20,87

4.1.11.2. Darstellung des (3(5)-Vinyl-pyrazolyl-(5(3)))-methyl-ketoxims (XVIII)

Ansatz 1,36 g (9,99 mMol) XVII

Das Keton wird in eine auf 80 °C erwärmte Lösung von 150 ml 0,1 n Hydroxylamin-hydrochloridlösung in Wasser / n-Propanol (1 : 4) gegeben. Zur klaren Lösung tropft man unter Rühren 30 ml einer 0,4 n Pottaschelösung hinzu, wobei die Lösung aufschäumt. Anschliessend kocht man noch 3 Stdn. unter Rückfluß. Darauf wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert und der Rückstand mehrfach ausgeäthert. Aus den ätherischen Auszügen destilliert man den Äther ab. Das zurückbleibende weisse Festprodukt wird aus 20 ml Wasser umkristallisiert. Das erst ölig ausfallende Produkt kristallisiert beim Stehenlassen.

Ausb. 1,17 g (77,5 %) XVIII
Schmp. 145 - 248 °C

Nach nochmaliger Umkristallisation aus 15 ml Wasser erhält man 776,3 mg XVIII vom Schmp. 147 - 148 °C.

$C_7H_9N_3O$ (151,17)

Ber.	C	55,61	H	6,00	N	27,80
Gef.	C	55,84	H	5,96	N	27,89

4.1.12.1. Umsetzung von VDM mit Phenyl-äthinyl-keton(IIm)

Ansatz	12,37 g	(95 mMol)	IIm [85]
		(87,5 mMol)	VDM in 925 ml Äther

Nach einer Stde. ist die bei der Zugabe des Ketons dunkelrote Lösung hellrot, nach 3 Stdn. rosa-gelb und nach 5 Stdn. nur noch hellgelb gefärbt. Anschliessend wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Es bleibt ein gelbes Festprodukt zurück, das in eine Fritte überführt, dreimal mit je 100 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen und getrocknet wird. Man erhält ein weisses Pulver.

Ausb.	14,75 g	(85,04 %)	XIX
	Schmp. 114 - 115 °C		

Die gesamte Menge wird in einem Liter Benzin (Sdp. 90-100 °C) umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisieren weisse Kristallbüschel aus, die abgenutscht und dreimal mit je 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen werden. Man erhält 14,20 g eines weissen Produkts vom Schmp. 115 - 115,5 °C. Das Produkt lässt sich im Hochvac. bei 110 °C sublimieren. Man erhält ein schneeweises Pulver vom Schmp. 115,5 - 116 °C.

$C_{12}H_{10}N_2O$ (198,23)

Ber.	C	72,71	H	5,09	N	14,13
Gef.	C	72,95	H	5,27	N	14,06

4.1.13.1. Umsetzung von VDM mit Bis-äthinyl-keton (IIn)

Ansatz	4,2 g	(53,8 mMol)	IIn [86]
		(134,5 mMol)	VDM in 1,2 l Äther

Die bei Zugabe des Ketons kräftig rote Lösung ist nach 16Stdn. nur noch gelb gefärbt. Sodann wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Es bleibt ein gelbweisses Festprodukt zurück, das in eine Fritte überführt, viermal mit je 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen und getrocknet wird. Man erhält ein weisses Pulver.

Ausb.	9,934 g	(86,2 %)	XX
	Schmp. 169 - 171 °C		

Die Umkristallisation in Benzol oder Äthanol / Tetra führt zu Produkten aus denen sich auch durch Trocknen im Hochvac. bei 100 °C das Lösungsmittel nicht mehr quantitativ entfernen läßt. Zur Reinigung werden daher 150 mg im Hochvac. bei 150 °C sublimiert. Man erhält 90 mg eines weissen Pulvers vom Schmp. 172,5 °C.

$C_{11}H_{10}N_4O$ (214,22)

Ber.	C	61,67	H	4,71	N	26,16
Gef.	C	61,17	H	4,84	N	26,01

4.1.14.1. Umsetzung von VDM mit Phenylacetylen (IIo)

Ansatz	5,60 g	(54,86 mMol)	IIo
		(49,8 mMol)	VDM in 450 ml Äther

Nach 6 Stdn. ist die bei Zugabe des Acetylens tiefrote Lösung noch unverändert in ihrer Farbe. Nach 22 Stdn. ist sie schwach rosa und erst nach 29 Stdn. ist sie praktisch farblos. Sodann wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Der übergehende Äther ist noch ganz schwach rosa

gefärbt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das in 200 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) aufgenommen wird. Die Lösung wird zehnmal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wässrigen Auszüge sättigt man mit NaCl und schüttelt sodann fünfmal mit je 150 ml Äther aus. Der Äther aus den Auszügen wird abdestilliert und der Rückstand bei 70 °C im Wasserstrahlvac. sublimiert. Man erhält 3,202 g (94,44 %) Pyrazol vom Schmp. 65 - 68 °C (Lit.[75] Schmp. 69 - 70 °C).

Aus der Petrolätherphase wird der Petroläther über eine 40 cm Vigreuxkolonne abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird fraktioniert. Man erhält 2,3 g (41,07 %) des eingesetzten IIo zurück, vom Sdp.$_{760}$ 142 - 146 °C (Lit.[87] Sdp.$_{760}$ 142 - 143 °C).

4.1.15.1. Umsetzung von VDM mit 4-Nitro-phenylacetylen(IIp)

Ansatz	7,3 g	(49,66 mMol)	IIp [76]
		(49,6 mMol)	VDM in 470 ml Äther

Nach 6 Stdn. ist die bei Zugabe des Acetylens mittelrote Lösung unverändert in ihrer Farbe. Nach 24 Stdn. ist sie nur noch hellgelb. Sodann wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Der übergehende Äther ist ganz schwach rosa gefärbt. Es bleibt ein gelb-weisses Produkt zurück, das viermal mit je 80 ml Wasser digeriert und sodann abgenutscht wird. Das in Wasser nicht lösliche weissgelbe Festprodukt wird getrocknet. Man erhält 7,25 g IIp (99,3 % der eingesetzten Menge) zurück, Schmp. 142 - 146 °C. Der Mischschmp. mit reinem IIp 146 - 148 °C zeigt keine Depression (Lit.[76] Schmp. 147 - 149 °C). Der wässrige Auszug wird mit NaCl gesättigt und mehrfach mit Äther extrahiert.

Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand bei 40 - 50 °C im Wasserstrahlvac. sublimiert. Man erhält 2,94 g Pyrazol (87,1 %) vom Schmp. 65 - 69 °C (Lit.[75] Schmp. 69 - 70 °C) in Form weisser Kristalle.

5. Darstellung nicht vinyl-substituierter Pyrazole. Umsetzung von Diazomethan mit aktivierten Dreifachbindungen.

5.1. Allgemeines

Die Diazomethanlösungen werden nach der Methode von Th.J.De Boer u. a. [32] dargestellt. Die Gehaltsbestimmung erfolgt nach der für VDM angegebenen Methode.

Die Umsetzung mit den aktivierten Dreifachbindungen erfolgt in der Weise, daß die DM-lösung unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss (KOH-Rohr) zu dem in trockenem Äther bzw. Tetrahydrofuran gelösten Acetylenderivat bei einer Temperatur zwischen -10 und 0 °C zugetropft wird. Die Lösung lässt man dann im Dunkeln bis zum Verschwinden der gelben Farbe des DM bei Raumtemperatur stehen.

5.1.1. Darstellung von Pyrazol-aldoxim-(3(5))(XXI)

Ansatz	3,95 g	(41,1 mMol)	Pyrazol-aldehyd-(3(5)) [37]

Der Aldehyd wird mit 70 ml einer 1n Hydroxylaminhydrochloridlösung und 130 ml Wasser erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Sodann gibt man bis zur Neutralisation etwa 39 ml 1n NaOH hinzu. Anschliessend wird das Wasser am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Der feste Rückstand wird mehrfach mit Äther digeriert. Aus den ätherischen Auszügen wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird dann im Hochvac. bei 95 - 98 °C sublimiert. Man erhält XXI als erst öliges, nach Anreiben mit Äther kristallisierendes, weisses Produkt.

Ausb.	3,4138 g	(74,5 %)	XXI
	Schmp. 105,5 - 107 °C		

$C_4H_5N_3O$ (111,11)

Ber.	C	43,24	H	4,54	N	37,83
Gef.	C	43,40	H	4,59	N	37,82

5.1.2. Umsetzung von Diazomethan mit Propiolsäure-äthylester (IIa)

Ansatz	11,2 g	(114,2 mMol)	IIa [72]
		(114 mMol)	DM in 379 ml Äther

Schon während des Zutropfens der DM-Lösung fällt ein weisses Festprodukt aus. Nach 16stündigem Stehen wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert und der weisse, feste Rückstand in eine Fritte überführt. Er wird dreimal mit je 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen.

Ausb.	13,20 g	(82,62 %)	XXII
	Schmp. 158 - 158,5 °C		
	(Lit.[88] Schmp. 160 °C)		

Zur Reinigung werden 3,95 g in 100 ml Benzol umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisieren weisse Kristalle aus. Nach dem Abnutschen, zweimaligem Waschen mit je 15 ml Benzol und Trocknen erhält man 3,65 g XXII vom Schmp. 158 - 158,5 °C.

$C_6H_8N_2O_2$ (140,14)

Ber.	C	41,86	H	4,68		
Gef.	C	42,04	H	4,84		

5.1.3. Umsetzung von Diazomethan mit Methyl-äthinyl-keton (IIe)

Ansatz	6,85 g	(100,6 mMol)	IIe [84 u. 85]
		(110 mMol)	DM in 210 ml Äther

Nach 12 Stdn. wird der Äther am Rotationsverdampfer im Wasser-

strahlvac. abdestilliert. Es bleibt ein weisses Festprodukt zurück, das in eine Fritte überführt und dreimal mit je 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen wird. Man erhält XXIII als weisses Pulver.

Ausb. 10,35 g (93,4 %) XXIII
Schmp. 98 - 99 °C
(Lit. [42] Schmp. 100 - 101 °C)

Zur Reinigung wird die gesamte Menge aus 1,5 l Benzin (Sdp.80-110 °C) umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisiert XXIII in weissen Kristallbüscheln aus. Nach dem Abnutschen und Trocknen erhält man 7,3 g XXIII vom Schmp. 99 - 99,5 °C.

$C_5H_6N_2O$ (110,11)

Ber.	C	54,54	H	5,49
Gef.	C	54,25	H	5,06

5.1.4. Umsetzung von Diazomethan mit Bis-äthinylketon (IIn)

Ansatz 1,612 g (20,65 mMol) IIn [86] in 100ml THF
(50 mMol) DM in 166 ml Äther

Die nach der Zugabe des gesamten DM gelbe Lösung läßt man 18 Stdn. stehen. Sodann werden Äther und THF am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Den gelb-weissen, festen Rückstand überführt man in eine Fritte und wäscht dreimal mit je 25 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C). Man erhält 3,55 g weiss-gelbliche Substanz vom Schmp. 152 - 191 °C.

Durch Umkristallisation der gesamten Menge aus 350 Benzol / Äthanol (4 : 1) erhält man nach dem Erkalten weiss-gelbliche Kristalle, die abgesaugt und viermal mit wenig Aceton ge-

waschen werden.

Ausb. 1,93 g (57,64 %) XXIV
Schmp. 202,0 - 205,0 °C

Nach nochmaliger Umkristallisation von 530 mg in 50 ml Benzol / Äthanol (4 : 1) erhält man 280 mg XXIV vom Schmp. 205 °C.

$C_7H_6N_4O$ (162,15)

Ber.	C	51,85	H	3,73	N	34,56
Gef.	C	51,28	H	3,68	N	34,46

5.1.5. Umsetzung von Diazomethan mit 4-Nitro-phenyl-acetylen(IIp)

Ansatz 7,35g (50 mMol) IIp [76] in 100 ml THF
(50 mMol) DM in 78 ml Äther

Die gelbe Lösung wird 14 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Sodann werden Äther und THF am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in eine Fritte überführt und dreimal mit je 100 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen.

Ausb. 8,75 g (92,51 %) VII
Schmp. 180 - 186 °C
(Lit. [78] Schmp. 190 °C

Zur Reinigung werden 7,15 g aus 750 ml Benzol umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisieren gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und zweimal mit je 50 ml Benzol gewaschen werden.

Zur weiteren Reinigung werden 200 mg in 200 ml Benzin (Sdp.80-110 °C) umkristallisiert. Man erhält 180 mg weisse, verfilzte

Nädelchen vom Schmp. 190 - 190,5 °C).

$C_9H_7N_3O_2$ (189,17)

Ber.	C	57,14	H	3,73	N	22,21
Gef.	C	57,11	H	3,71	N	22,21

5.1.6.1. Umsetzung von Diazomethan mit 4-Nitrophenyl-propiolsäure-äthylester (IId)

Ansatz 9,85 g (44,94 mMol) IId [76]
(41,7 mMol) DM in 100 ml Äther

Die DM-Lösung läßt man bei -11 - -3°C zur Lösung des Esters zutropfen. Dann läßt man 45 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Sodann destilliert man die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. ab. Den festen, gelben Rückstand wäscht man zweimal mit je 100 ml Petroläther (40 - 80 °C).Man erhält 10,55 g eines Substanzgemisches.

10,43 g davon werden aus 1,5 l Benzol umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisieren weisse Nädelchen aus, die abgenutscht, zweimal mit 70 ml Petroläther (40 - 80 °C) gewaschen und getrocknet werden. Man erhält XXVI als weisses Produkt.

Ausb. 5,45 g (46,43 %) XXVI
Schmp. 187 - 188,5 °C

Zur Analyse wird im Hochvac. sublimiert Schmp. 188 - 189 °C (Lit. [44] Schmp. 215 °C).

$C_{12}H_{11}N_3O_4$ (261,33)

Ber.	C	55,17	H	4,24	N	16,09
Gef.	C	55,14	H	4,25	N	16,19

Aus den gesammelten Mutterlaugen werden die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus 100 ml Benzol umkristalli-

siert. Beim Stehen im Eisschrank fallen weiss-beige Kristalle aus - 756,5 mg (Fraktion 1).

Aus der Mutterlauge wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand wird aus 200 ml Benzin (Sdp. 80 - 110 °C) und 80 ml Benzol umkristallisiert. Es fällt ein Produkt aus, das abgesaugt und mit 50 ml Petroläther (Sdp. 40 - 80 °C) gewaschen wird - 1,463 g (Fraktion 2).

Die Mutterlauge wird wieder zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand aus 150 ml Benzin (Sdp. 90 - 110 °C) umkristallisiert. Es fallen ein gelbes Öl und weisse Kristallbüschel aus, die mechanisch getrennt werden. Das weisse Produkt wird getrocknet - 1,11 g (Fraktion 3).

Durch analoge Weiterverarbeitung der Mutterlauge und Umkristallisation des erhaltenen öligen Produkts aus 40 ml Benzin (Sdp. 90 - 110 °C) lassen sich nochmals 190,7 mg eines Festproduktes erhalten (Fraktion 4).

Der ölige Rest der nach nochmaligem Einengen der Mutterlauge gewonnen wird, wird verworfen.

Da die DC der vier erhaltenen Fraktionen zeigen, daß jeweils Gemische von insgesamt vier verschiedenen Verbindungen vorliegen, wobei eine der Verbindungen identisch mit XXVI ist, wird versucht weiter fraktioniert zu kristallisieren.

Fraktion 1 und 2, deren DC übereinstimmt und insgesamt vier Flecke trägt, wird aus 250 ml Benzin (Sdp. 80 - 110 °C) umkristallisiert. Es wird heiß vom nicht Gelösten abfiltriert. Im Filtrat fällt ein schwach gelbes Festprodukt aus, das abgesaugt und getrocknet wird.

Fraktion 11 (895,5 mg)

Der nicht gelöste Rückstand wird aus 170 ml Benzin (Sdp. 80 - 110 °C)und 250 ml Benzol umkristallisiert. Vom nicht Gelösten

wird heiß filtriert. Im Filtrat fallen weisse Kristallbüschel aus. Sie werden abgesaugt und getrocknet.

Fraktion 12 (659,6 mg)

Die Fraktion 3 wird aus 50 ml Benzin (Sdp. 80 - 110 °C) umkristallisiert. Es kristallisiert ein weisses Produkt aus, das abgesaugt und getrocknet wird.

Fraktion 31 (522,4 mg) Schmp. 91 - 93 °C

Die Fraktion 4 wird aus 20 ml Benzin (Sdp. 80 - 110 °C) umkristallisiert. Man dekantiert von dem zuerst aufgefallenen Öl ab und erhält aus der Lösung beim Erkalten ein Festprodukt.

Fraktion 41 (321,4 mg)

5.1.6.2. Strukturbeweis für XXVI

a. Verseifung

Ansatz 1,27 mg (4,86 mMol) XXVI

werden mit 250 ml 18%iger HCl unter Rückfluß für zwei Stdn. gekocht. Aus der klaren Lösung fällt beim Erkalten ein weisses Festprodukt aus.

Ausb. 787,2 mg (69,45 %)
Schmp. 278 - 279 °C (Zers.)
(Lit. [44] Schmp. 275 °C)

b. Decarboxilierung

Ansatz 181,4 mg (0,78 mMol) 3(5)-(4-Nitro-phenyl)-pyrazol-carbonsäure-(4 aus obiger Reaktion

werden in einer Sublimationsapparatur auf 310 - 330 °C erhitzt. Das Produkt schmilzt unter Aufschäumen zusammen und sublimiert auch ohne Vac. an den Kühlfinger.

Ausb. 96,5 mg (65,57 %)
Schmp. 184 - 186 °C
(Lit. [78] Schmp. 190 °C

5.1.7. Umsetzung von Diazomethan mit Phenyl-acetylen(IIo)

Ansatz 7,07 g (69,22 mMol) IIo
(62,5 mMol) DM in 150 ml Äther

werden 14 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Sodann wird destillativ aufgearbeitet. Man erhält 3,0 g Phenyl-acetylen ($Sdp._{760}$ 140 - 146 °C) zurück. Der Rückstand wird im Hochvac. destilliert. Man erhält ein farbloses Öl, das bald zu einem weissen Festprodukt erstarrt. $Sdp._{0,05}$ 110 - 126 °C.

Ausb. 4,4 g (48,83 %) XV(95%) und XXV(5%)
Schmp. 72 - 75 °C
(Lit. [82] Schmp. XV 78 °C)

$C_9H_8N_2$ (144,18)

Ber.	C	74,97	H	5,59	N	19,43
Gef.	C	74,95	H	5,69	N	19,37

6.1.0.0. Darstellung von Komplexen zweiwertiger Übergangsmetallionen mit Pyrazolderivaten

6.1.1.1. Komplexe der Pyrazol-carbonsäure-(3(5)) (XXVII)

a. Darstellung des Cu^{2+}-Komplexes

Ansatz 280,22 mg (2,5 mMol) XXVII in 15ml Wasser
(2,5 mMol) $CuAc_2$ in 12,5ml Wasser

Beim Zutropfen der Kupfer-(II)-acetat-lösung zur Säurelösung fällt ein hellblauer Niederschlag aus, der zweimal durch Zentrifugieren mit 20 ml Wasser und dann in einer Fritte drei-

mal mit je 5 ml Wasser gewaschen wird.

Ausb. 365,2 mg (84,14 %) XXVIII
Schmp. >300 °C

Zur Analyse wird 3 Tage im Hochvac. bei 100 °C über P_2O_5 getrocknet.

$C_4H_2N_2O_2Cu$ (173,61)

Ber.	C	27,67	H	1,16	N	16,14	Cu	36,60
Gef.	C	26,97	H	1,18	N	15,82	Cu	35,53

b. Darstellung des Cd^{2+}-Komplexes

Ansatz 560,44 mg (5,0 mMol) XXVII in 30ml Wasser
(2,0 mMol) $CdAc_2$ in 10 ml Wasser

Beim Zutropfen der Cadmium-(II)-acetatlösung fällt ein weisser Niederschlag aus, der zentrifugiert und dann in einer Fritte 10mal mit 10 ml Wasser gewaschen wird.

Ausb. 640,5 mg (95,72 %) XXIX
Schmp. >300 °C

Zur Analyse wird 5 Tage im Hochvac. bei 120 °C über P_2O_5 getrocknet.

$C_8H_6N_4O_4$ (334,57)

Ber.	C	28,72	H	1,81	N	16,75	Cd	33,60
Gef.	C	28,15	H	1,58	N	16,82	Cd	33,77

6.1.1.2. Komplexe des Pyrazol-carbonsäure-β(5))-äthylesters (XXII)

Darstellung des Cu^{2+}-Komplexes

Ansatz	251,4 mg	(1,794 mMol)	XXII in 30 ml Wasser heiß gelöst
		(1,0 mMol)	$CuAc_2$ in 5ml Wasser

Beim Zutropfen der Kupfersalzlösung zur siedenden Lösung von XXII fällt ein grüner Niederschlag aus. Nach dem Aufkochen läßt man 12 h stehen. Dann wird abgesaugt und 13mal mit 8ml Wasser (kalt) gewaschen. Man erhält ein grünes Pulver.

Ausb.	241,1 mg	(78,66 %)	XXX
	Schmp. 298 °C (Zers.)		

$C_{12}H_{14}N_4O_4Cu$ (341,80)

Ber.	C	42,18	H	4,13	N	16,39	Cu	18,59
Gef.	C	41,01	H	4,04	N	15,82	Cu	18,69

6.1.2.1. Komplexe der Pyrazoldicarbonsäure-(3(5).4) (XXXIII)

a. Darstellung des Cu^{2+}-Komplexes

Ansatz	313,6 mg	(2,009 mMol)	XXXIII in 10 ml Wasser heiß gelöst
		(1,0 mMol)	$CuAc_2$ in 5 ml Wasser

Bei Zugabe der Kupfer-(II)-acetatlösung fällt ein blauer Niederschlag aus, der mit 150 ml kochend heißem Wasser gewaschen wird. Man erhält ein hellblaues Pulver.

Ausb.	230,4 mg	(97,77 %)	XXXIV
	Schmp. >300 °C		

Zur Analyse wird 3 Tage im Hochvac. über P_2O_5 bei 70 °C getrocknet.

$C_5H_4N_2O_5Cu$ (235,64)

Ber.	C	25,50	H	1,70	N	11,90	Cu	26,96
Gef.	C	24,41	H	1,61	N	11,66	Cu	28,35

b. Darstellung des Ni^{2+}-Komplexes

Ansatz	280,2 mg	(1,795 mMol)	XXXIII in 30ml Wasser heiß gelöst
		(2,0 mMol)	$NiAc_2$ in 10 ml Wasser

In der Wärme wird die Nickel-(II)-acetatlösung zugetropft. Nach dem Aufkochen fällt beim Stehenlassen ein hellblaues Produkt aus, das abgesaugt und 14mal mit 7 ml kaltem Wasser gewaschen wird. Man erhält ein blau-grünes Pulver.

Ausb.	414,5 mg	100 % (α)	XXXV
		92,81 % (β)	
	Schmp. >300 °C		

Zur Analyse wird zuerst 3 Tage bei 70 °C im Hochvac. über P_2O_5 getrocknet (A1).

Sodann wird 5 Tage bei 110 °C weitergetrocknet (A2). Das erhaltene Produkt ist grasgrün gefärbt. Mit Wasser färbt es sich wieder blau.

$C_5H_4N_2O_5Ni$ (230,79) (α)
oder
$C_5H_6N_2O_6Ni$ (248,80) (β)

(α)	Ber.	C	26,00	H	1,74	N	12,15	Ni	25,43
(β)	Ber.	C	24,20	H	2,44	N	11,30	Ni	23,59
(A1)	Gef.	C	24,77	H	2,51	N	11,48		
(A2)	Gef.	C	24,91	H	1,92	N	11,94	Ni	26,26

c. Darstellung des Co^{2+}-Komplexes

Ansatz	283,1 mg	(1,814 mMol)	XXXIII in 30ml Wasser heiß gelöst
		(2,0 mMol)	$CoAc_2$ in 10 ml Wasser

In der Wärme wird die Kobalt-(II)-acetatlösung zugetropft.

Beim Aufkochen fällt ein roter Niederschlag aus, der abgesaugt und 14mal mit 7 ml kaltem Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man ein rotviolettes Pulver, das mit Wasser sich wieder rot färbt.

Ausb. 403,1 mg (96,24 %) XXXVI
Schmp. >300 °C

Zur Analyse wird 5 Tage bei 110 °C im Hochvac. über P_2O_5 getrocknet.

$C_5H_4N_4O_5Co$ (230,96)

Ber.	C 26,00	H 1,75	N 12,15	Co 25,52
Gef.	C 25,69	H 1,64	N 12,23	Co 26,51

d. Darstellung des Zn^{2+}-Komplexes

Ansatz 313,0 mg (2,005 mMol) XXXIII in 30 ml Wasser heiß gelöst
(2,0 mMol) $ZnAc_2$ in 10 ml Wasser

Es wird wie unter Ansatz b. und c. beschrieben verfahren. Man erhält ein weisses Pulver.

Ausb. 373,8 mg (78,70 %) XXXVIIa
Schmp. >300 °C

Zur Analyse wird 5 Tage im Hochvac. über P_2O_5 bei 110 °C getrocknet.

$C_5H_4N_2O_5Zn$ (237,48)

Ber.	C 25,29	H 1,70	N 11,80	Zn 28,17
Gef.	C 24,92	H 1,53	N 11,54	Zn 28,90

e. Darstellung des Cd^{2+}-Komplexes

Ansatz	281,2 mg	(1,801 mMol)	XXXIII in 30 ml Wasser heiß gelöst
		(2,0 mMol)	$CdAc_2$ in 10 ml Wasser

Es wird,wie unter Ansatz d. beschrieben, verfahren. Man erhält ein weisses Pulver.

Ausb.	446,9 mg	(87,20 %)	XXXVIIb
	Schmp. >300 °C		

Zur Analyse wird 5 Tage im Hochvac. über P_2O_5 bei 110 °C getrocknet. Zur Bestimmung des Cadmiumwertes wird noch einmal die gleiche Zeit getrocknet.

$C_5H_4N_2O_5Cd$ (284,51)

Ber.	C	21,03	H	1,41	N	9,85	Cd 39,51
Gef.	C	21,27	H	1,37	N	10,21	Cd 42,18

6.1.3.1. Komplexe des 3(5)-Acetyl-pyrazols

Allgemeines

Zur Darstellung löst man 495,5 mg (4,5 mMol) XXIII in 15 ml Wasser. Dazu tropft man 2,0 mMol des betreffenden Metallacetates in 10 ml Wasser. Die ausgefallenen, gereinigten Komplexe werden zur Analyse im Hochvac. über P_2O_5 bei 118 - 120 °C drei Tage getrocknet. Der Kupferkomplex wird ausserdem auch mit ammoniakal. Cu-(II)-sulfat-Lösung dargestellt.

a. Darstellung des Cu^{2+}-Komplexes

(α) Ansatz	275,0 mg	(2,5 mMol)	XXIII in 20 ml Wasser
		(1,25mMol)	$CuSO_4$ in 50 ml 1,155 n NH_4OH-Lösung

Zur mit 0,26 ml 3,852 n Ammoniaklösung versetzten Lösung des Ketons wird die ammoniakal. $CuSO_4$-Lösung zugetropft. Der hellgrün-türkise Niederschlag wird zentrifugiert und 10mal mit 15 ml Wasser durch Zentrifugation gewaschen.

Ausb. 110,1 mg (31,26 %) XXXVIII
Schmp. 242 - 244 °C (Zers.)

$C_{10}H_{10}N_4O_2Cu$ (281,75)

Ber.	C	42,63	H	3,58	N	19,89	Cu 22,55
Gef.	C	42,97	H	3,68	N	19,98	

(β) Ansatz 495,5 mg (4,5 mMol) XXIII in 15 ml Wasser
(2,0 mMol) $CuAc_2$ in 10 ml Wasser

Der hellgrüne Niederschlag wird, wie unter (α) beschrieben, gewaschen.

Ausb. 211,1 mg (37,46 %) XXXVIII

$C_{10}H_{10}N_4O_2Cu$ (281,75)

Ber.	C	42,63	H	3,58	N	19,89
Gef.	C	42,50	H	3,50	N	19,63

b. Darstellung des Ni^{2+}-Komplexes

Ansatz 495,5 mg (4,5 mMol) XXIII in 15 ml Wasser
(2,0 mMol) $NiAc_2$ in 10 ml Wasser

Der hellblaue Niederschlag wird abzentrifugiert und zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen. Dann wird in eine Fritte überführt und noch zweimal mit 5 ml Wasser gewaschen.

Ausb. 242,0 mg (43,71 %) XXXIX
Schmp. >350 °C

$C_{10}H_{10}N_4O_2Ni$ (276,80)

Ber.	C	43,39	H	3,64	N	20,24
Gef.	C	42,48	H	3,41	N	19,52

c. Darstellung des Co^{2+}-Komplexes

Ansatz 495,5 mg (4,5 mMol) XXIII in 15 ml Wasser
(2,0 mMol) $CoAc_2$ in 10 ml Wasser

Der rotlila Niederschlag wird abzentrifugiert und dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen.

Ausb. 186,6 mg (33,66 %) XL
Schmp. >350 °C

$C_{10}H_{10}N_4O_2Co$ (277,15)

Ber.	C	43,33	H	3,64	N	20,22
Gef.	C	43,14	H	3,67	N	19,99

d. Darstellung des Zn^{2+}-Komplexes

Ansatz 495,5 mg (4,5 mMol) XXIII in 15 ml Wasser
(2,0 mMol) $ZnAc_2$ in 10 ml Wasser

Der weisse Niederschlag wird in einer Fritte abgesaugt und viermal mit 10 ml Wasser aufgeschlämmt und gewaschen.

Ausb. 430,4 mg (75,88 %) XLI
Schmp. >350 °C

$C_{10}H_{10}N_4O_2Zn$ (283,59)

Ber.	C	42,45	H	3,56	N	19,76
Gef.	C	42,23	H	3,68	N	19,37

e. Darstellung des Cd^{2+}-Komplexes

Ansatz 495,5 mg (4,5 mMol) XXIII in 15 ml Wasser
(2,0 mMol) $CdAc_2$ in 10 ml Wasser

Der weisse Niederschlag wird in einer Fritte abgesaugt und viermal mit 10 ml Wasser aufgeschlämmt und gewaschen.

Ausb. 324,6 mg (49,09 %) XLII
Schmp. >350 °C

$C_{10}H_{10}N_4O_2Cd$

Ber.	C	36,33	H	3,05	N	16,95
Gef.	C	35,30	H	3,15	N	16,11

6.1.4.1. Komplexe des 3(5)-Benzoyl-pyrazols (XLIII)
Darstellung des Cu^{2+}-Komplexes

α) Ansatz 373,9 mg (2,171 mMol) XLIII
(1,08 mMol) $CuSO_4$

Das Pyrazolderivat wird in 40 ml Wasser heiß gelöst. Dazu gibt man 10 mMol NH_4OH-Lösung (0,26 ml einer 3,852 n Lösung). In die siedend heisse Lösung werden nun schnell 4,31 ml einer ammoniakal. (1,1555 m NH_4OH) $CuSO_4$-Lösung (1,08 mMol $CuSO_4$) zugetropft. Man erhält einen hellgrünen Niederschlag, der heiß abgenutscht und mit 200 ml siedendem Wasser gewaschen wird. Dann wird im Hochvac. über P_2CO_5 bei 100 °C drei Tage getrocknet.

Ausb. 122,1 mg (27,85 %) XLIV
Schmp. 279 - 281 °C (Zers.)

$C_{20}H_{14}N_4O_2Cu$ (405,88)

Ber. C 59,18 H 3,48 N 13,81 Cu 15,66
Gef. C 59,36 H 3,45 N 14,09 Cu 15,06

β) Ansatz 309,0 mg (1,795 mMol) XLIII in 40 ml Wasser
(1,0 mMol) $CuAc_2$ in 5 ml Wasser

In die heiße Lösung von XLIII wird unter Siedenlassen die Cu-(II)-acetatlösung zugetropft. Dann wird der grüne Niederschlag abgesaugt und 10mal mit 10ml kochendem Wasser gewaschen.

Ausb. 350,4 mg (96,19 %) XLIV
Schmp. 286 - 287 °C (Zers.)

Ber. C 59,18 H 3,48 N 13,81
Gef. C 59,97 H 3,89 N 13,95

6.1.5.1. Komplexe des Pyrazol-(3(5))-aldoxims (XXI)
Darstellung des Cu^{2+}-Komplexes

Ansatz 1,0503 g (9,453 mMol) XXI in 10 ml Wasser warm gelöst
(8,45 mMol) $CuSO_4$ in 33,8 ml 1,155 n NH_4OH Lösung

Zur mit 4,4 ml 3,852 n Ammoniaklösung versetzten Lösung des Oxims tropft man die ammoniakal. Cu-(II)-sulfatlösung zu. Es fällt ein dichter, grünbrauner Niederschlag aus, der abzentrifugiert und 10mal mit 20 ml Wasser unter Aufschlämmen und anschliessendem Zentrifugieren gewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man ein schwarzes Pulver.

Ausb. 1,3777 g (94,44 %) XLV
Schmp. 300 °C

$C_4H_3N_3O\,Cu$ (172,63)

Ber. Cu 36,81 C 27,83 H 1,71
Gef. Cu 37,03 C 26,32 H 1,74

7. Orientierende Polymerisationsversuche mit den 3(5)-Vinyl-pyrazolen

Die Monomeren werden jeweils in einem kleinen Reagenzglas in der angegebenen Menge dest. Dimethylformamid (DMF) bei 80 °C gelöst. Sodann gibt man einige Kriställchen Azo-bis-isobutyronitril (ABN) insgesamt etwa 0,2 - 0,5 mg hinzu. Nach fünf und nach 10 Min. wird jeweils nochmal dieselbe Menge ABN hinzugegeben. Insgesamt wird 15 Min. auf 80 °C erwärmt. Darauf läßt man Abkühlen und gibt anschliessend einen zehnfachen Überschuß Methanol hinzu. Im Blindversuch wird die Substanz analog, jedoch ohne ABN-Zugabe, behandelt. Man vergleicht die Viskosität der entstandenen erkalteten Lösungen und ihr Verhalten bei Methanolzugabe miteinander.

7.0.1. 3(5)-Vinyl-pyrazol-aldoxim-(5(3))

Ansatz: 31,0 mg XI in 0,05 ml DMF. Die Lösung ist nach dem Erkalten noch ebenso dünnflüssig wie bei der Blindprobe. Im Gegensatz zur Blindprobe erhält man bei Zugabe des Methands einen voluminösen weissen Niederschlag.

7.0.2. 4-Methyl-3(5)-vinyl-pyrazol-aldehyd-(5(3))

Ansatz: 29,7 mg XII in 0,27 ml DMF. Die Lösung ist nach dem Erkalten noch genauso dünnflüssig wie bei der Blindprobe. Bei Zugabe von 3,6 ml Methanol erhält man eine weisse klebrige Fällung, die im Blindversuch nicht auftritt.

7.0.3. 3(5)-Vinyl-5(3)-benzoyl-pyrazol

Ansatz: 29,7 mg XIX in 0,03 ml DMF. Nach dem Erkalten ist die Lösung hochviskos geworden, im Gegensatz zum dünnflüssig gebliebenen Blindversuch. Bei Zugabe von Methanol fällt eine weiß-gelbliche, klebrige Substanz aus, was im Blindversuch nicht der Fall ist.

7.0.4. 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester

Ansatz: 33,0 mg III in 0,03 ml DMF. Die Lösung wird im Gegensatz zum Blindversuch hoch viskos. Mit Methanol erhält man ein in größerer Menge Methanol stark quellendes Produkt. Auf Zusatz von Wasser erhält man einen weissen Niederschlag. Im Blindversuch bleibt die Lösung bei Methanol- und Wasserzugabe klar.

7.0.5. 3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol

Ansatz: 32,4 mg XVII in 0,03 ml DMF. Man erhält nach dem Abkühlen eine stark viskose Masse. Bei Methanolzugabe quillt das Produkt stark auf. Bei Zusatz von Wasser fällt ein weisses Produkt aus. Die Blindprobe bleibt dünnflüssig und auch nach Methanol- und Wasserzugabe klar.

7.0.6. 3(5)-Vinyl-5(3)-(4-nitrophenyl)-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester

Ansatz: 32,1 mg V in 0,03 ml DMF. Man erhält eine zähflüssige Masse und nach Methanolzugabe einen voluminösen Niederschlag. In der Blindprobe bleibt die Lösung leicht beweglich und nach Zugabe von Methanol klar.

7.0.7. 3(5)-Vinyl-pyrazoldicarbonsäure-(4.5(3))-dimethylester

Ansatz: 28,8 mg VIII in 0,03 ml DMF. Man erhält eine hochviskose Lösung. Auf Zugabe von Methanol fällt ein farbloser, klebriger Niederschlag aus. Im Blindversuch bleibt die Lösung dünnflüssig und nach Methanolzugabe klar.

7.0.8. 3(5)-Vinyl-5(3)-phenyl-pyrazol-aldehyd-(4)

Ansatz: 31,3 mg XIII in 0,05 ml DMF. Es bildet sich eine zähflüssige Lösung, aus der nach Zusatz des Methanols ein volumi-

nöser weißer Niederschlag ausfällt. Bei der Blindprobe kristallisieren beim Erkalten weisse Kristalle aus, die sich im Überschuß Methanol wieder lösen.

7.0.9. Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-(5(3)))-keton

Ansatz: 38,07 mg XX in 0,03 ml DMF. Man erhält zwei Phasen, ein unlösliches hartes Polymeres und darüber stehendes flüssiges DMF.

7.0.10. Copolymerisation von III mit XXII

Ansatz: 30,72 mg III und 3,45 mg XX in 0,03 ml DMF. Die Lösung wird auch in der Wärme bereits nach zwei Minuten zäh. Es bildet sich ein gummiartiges, durchscheinendes Produkt mit darüber stehendem DMF.

7.0.11. Copolymerisation von VIII mit XX

Ansatz: 42,21 mg VIII und 3,9 mg XX in 0,03 ml DMF. Man erhält ein gummiartiges, transparentes Produkt von dem sich das DMF separiert hat.

7.1. Homopolymerisationen der 3(5)-Vinyl-pyrazole

7.1.1. Allgemeines

Es werden jeweils das Monomere zusammen mit einem Gewichtsprozent ABN und etwa der Menge wasserfreiem DMF in ml, wie Monomeres in mg eingesetzt wird, in ein Bombenrohr gefüllt. Nach Einfrieren der Mischung mit flüssigem Stickstoff wird das Bombenrohr evakuiert und mehrfach mit Reinststickstoff gespült. Unter Hochvac. läßt man auftauen und entgasen. Sodann wird wieder eingefroren und die gesamte Operation dreimal wiederholt.

Zum Schluß wird das Bombenrohr unter Vac. abgeschmolzen und

auf 70 °C erwärmt. Nach kurzer Zeit entsteht eine homogene Lösung, die schnell erstarrt. Nach 24 Stdn. erhält man blasenfreie Polymerisate, die nach Öffnen des Bombenrohrs in der 20fachen Menge DMF bei 80 °C bis zur Lösung gequollen werden. Durch geeignete Fällungsmittel (Methanol oder Methanol/Wasser) wird das Polymere aus DMF ausgefällt, abfiltriert, gewaschen und noch ein weiteres Mal aus DMF umgefällt. Die erhaltenen Polymeren werden im Hochvac. über P_2O_5 bei 80 °C eine Woche getrocknet, sodann wird ihr mittleres Molekulargewicht in DMF mit einem Dampfdruckosmometer bestimmt.

7.1.2. Poly-(3(5)-vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester)

Ansatz	503,4 mg	(3,029 mMol)	III
	5,2 mg	(31,67 µMol)	ABN

werden in 0,53 ml DMF bei 69 °C in 24 Stdn. zu einem farblosen zähen blasenfreien Produkt polymerisiert. Man läßt es in 4,5 ml DMF bis zur Lösung quellen und gießt dann in 50 ml Methanol. In diese klare Lösung tropft man unter Rühren eine Mischung von 30 ml Wasser und 0,5 ml conz. H_2SO_4. Es fällt ein koagulierendes, plastisches Produkt aus, das in einem Mörser mit 10 ml Methanol/Wasser (5 : 2) zerrieben und anschliessend abfiltriert wird. Das erhaltene Polymere wird wieder in 10 ml DMF gelöst und noch einmal umgefällt.

Ausb. 399,2 mg (68,0 %)

$\bar{M}n$ 9574 ± 479

Ber.	C	57,82	H	6,07	N	16,86
Gef.	C	57,69	H	6,09	N	16,80

7.1.3. Poly-(3(5)-vinyl-5(3)-(4-nitrophenyl-)-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester)

Ansatz	495,0 mg	(1,723 mMol)	V
	5,0 mg	(30,45 µMol)	ABN

werden in 0,53 ml DMF bei 70 °C in 24 Stdn. zu einem blasenfreien, zähen Produkt polymerisiert. Man läßt in DMF bis zur Lösung bei 80 °C quellen. Die Lösung tropft man in 100 ml Methanol. Das ausfallende Produkt koaguliert bei Zugabe von einigen Tropfen conz. H_2SO_4. Das erhaltene Produkt wird mit 2 x 20 ml Methanol im Mörser zerrieben, abfiltriert und mit Methanol gewaschen.

Das Polymere wird wieder in 15 ml DMF gelöst und noch zweimal umgefällt. Man erhält ein weisses flockiges Polymeres.

Ausb.	446,5 mg	(89,5 %)				
	$\bar{M}n$ 20060 ± 10030					
	Ber.	C 58,53	H	4,56	N	14,63
	Gef.	C 58,17	H	4,60	N	14,33

7.1.4. Poly-(3(5)-vinyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5(3))-dimethylester)

Ansatz	509,7 mg	(2,425 mMol)	VIII
	5,0 mg	(30,45 µMol)	ABN

werden in 0,538 ml DMF bei 70 °C in 24 Stdn. zu einem gelblichen, klaren, blasenfreien und zähen Produkt polymerisiert. Man läßt es in 10 ml DMF bei 80 °C bis zur Lösung quellen und gießt in 100 ml 3%ige H_2SO_4. Man erhält einen weissen, amorphen Niederschlag, der abfiltriert und mit 30 ml Wasser nachgewaschen wird. Das Produkt löst man wieder in 10 ml DMF und fällt noch einmal analog um.

Ausb.	326,6 mg	(63,5 %)
	$\bar{M}n$ 16680 ± 1668	

Ber.	C	51,42	H	4,80	N	13,33
Gef.	C	50,52	H	4,92	N	13,08

7.1.5. Poly-(3(5)-vinyl-pyrazol-aldoxim-(5(3)))

Ansatz:	499,2 mg	(2,891 mMol)	XI
	5,2 mg	(31,67 µMol)	ABN

werden in 0,53 ml DMF in 24 Stdn. bei 70 °C polymerisiert. Das erhaltene Produkt ist zähflüssig. Man läßt es in 3,0 ml DMF quellen und tropft die Lösung in 50 ml Methanol.

Es fällt ein weisses öliges Produkt aus, das durch Zugabe von 20 ml Wasser - versetzt mit 0,3 ml conz. H_2SO_4 - zur Koagulation gebracht wird. Das erhaltene elastische Polymere wird abfiltriert, mehrfach im Mörser mit Methanol / Wasser (5 : 2) zerrieben und anschliessend mit 10 ml DMF wieder gelöst. Die Lösung gießt man in 140 ml Wasser / Methanol (1 : 1). Man erhält einen feinen weissen Niederschlag, der abgenutscht und dreimal mit 2 ml Methanol gewaschen wird.

Ausb. 49,1 mg (9,8 %)
$\bar{M}n$ 12180 ± 1218

Ber.	C	52,54	H	5,15	N	30,64
Gef.	C	51,15	H	5,47	N	28,48 28,70

7.1.6. Poly-(3(5)-vinyl-5(3)-phenyl-pyrazolaldehyd-(4))

Ansatz	248,2 mg	(1,252 mMol)	XIII
	2,1 mg	(12,79 µMol)	ABN

werden in 0,53 ml DMF bei 70 °C in 24 Stdn. zu einem zähflüssigen Produkt polymerisiert. Man läßt es mit 5 ml DMF bis zur Lösung quellen und tropft zur Lösung 50 ml Methanol, denen 0,5 ml conz. H_2SO_4 zugesetzt sind, hinzu. Zur erhaltenen

klaren Lösung gibt man 5 ml Wasser hinzu. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und dreimal mit 10 ml Methanol gewaschen wird. Das Produkt löst man wieder in 10 ml DMF und fällt noch einmal um.

Ausb. 234,0 mg (93,7 %)
$\bar{M}n$ 8108 ± 405

Ber.	C	72,71	H	5,09	N	14,13
Gef.	C	71,02	H	5,04	N	13,55

7.1.7. Poly-(3(5)-vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol)

Ansatz	498,0 mg	(3,658 mMol)	XVII
	5,15 mg	(31,36 µMol)	ABN

werden in 0,53 ml DMF bei 70 °C in 24 Stdn. zu einem leicht gelblichen, blasenfreien und zähfesten Produkt polymerisiert. Man läßt es in 10 ml DMF bei 80 °C bis zur Lösung quellen und gießt diese in 50 ml Methanol. Anschliessend tropft man 50 ml Wasser dazu, dem 0,5 ml conz. H_2SO_4 zugesetzt wurde. Es fällt ein zähes koaguliertes Produkt aus, das in einem Mörser zweimal mit einer angesäuerten Methanol / Wasser Mischung (1 : 1) zerrieben und dann abfiltriert wird.

Sodann löst man wieder in 10 ml DMF und fällt um durch Zufliessenlassen der Lösung zu 140 ml Methanol / Wasser (1 : 1), die mit 1,0 ml conz. H_2SO_4 angesäuert sind.

Ausb. 476,9 mg weißes Produkt (95,0 %)
$\bar{M}n$ 7605 ± 1520

Ber.	C	61,75	H	5,92	N	20,58
Gef.	C	60,60	H	6,14	N	20,02

7.1.8. Poly-(3(5)-vinyl-5(3)-benzoyl-pyrazol)

Ansatz	502,0 mg	(2,532 mMol)	XIX
	4,8 mg	(29,23 µMol)	ABN

werden in 0,532 ml DMF bei 70 °C in 24 Stdn. zu einem gelblich, zähen und blasenfreien Produkt polymerisiert. Man läßt es in 10 ml DMF bei 80 °C bis zur Lösung quellen. Diese Lösung tropft man zu 100 ml Methanol. Nach Zugabe von 0,5 ml conz. H_2SO_4 koaguliert das ausgefallene Produkt. Man zerreibt es in einem Mörser mit 30 ml Methanol. Sodann löst man es wieder in 10 ml DMF und fällt analog noch einmal um.

Ausb. 421,8 mg (83,4 %)
$\bar{M}n$ 4120 ± 137

Ber.	C	72,71	H	5,09	N	14,13
Gef.	C	70,25	H	5,28	N	14,15

7.2.0. Vernetzende Copolymerisation der 3(5)-Vinyl-pyrazole

7.2.1. Allgemeines

Die erhaltenen, vernetzten Polymeren werden zur Analyse fein gemahlen und dann, wie jeweils angegeben, getrocknet.

7.2.2. Copolymerisation von 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester (III) mit Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-(5(3)))-keton (XX) und Verseifung des erhaltenen polymeren Esters

a. Ansatz	1,6636 g	(10,01 mMol)	III
	213,2 mg	(0,9953mMol)	XX
	16,4 mg	(99,87 µMol)	ABN

werden in 1,66 ml DMF bei 65 °C in 24 Stdn. zu einem blasen-

freien, stark geschrumpften, leicht gelblichen elastischen Produkt polymerisiert. Der Ansatz ist bereits 30 Min. nach Polymerisationsbeginn nicht mehr flüssig. Das Polymere wird mit einem Spatel zerkleinert und man läßt es 2 Stdn. mit 20 ml DMF bei 70 °C quellen. Dann dekantiert man ab und wiederholt dies noch zweimal. Anschliessend soxlethiert man 24 Stdn. mit Methanol. Man erhält 1,993 g lufttrockenes Polymeres. Zur Analyse trocknet man im Hochvac. bei 120 °C 4 Tage.

Ber.	C	58,26	H	5,92	N	17,92
Gef.	C	57,58	H	6,03	N	17,84

b. Ansatz	1,6641 g	(10,014 mMol)	III
	107,0 mg	(0,4995 mMol)	XX
	8,2 mg	(49,94 µMol)	ABN

werden in 1,66 ml DMF bei 60 °C in 24 Stdn. zu einem elastischen, leicht gelblichen blasenfreien Produkt polymerisiert. Es wird,wie unter a. beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 1,889 g lufttrockenes Polymeres.

Zur Analyse trocknet man das feingemahlene Produkt im Hochvac. über P_2O_5 bei 120 °C für 4 Tage. Die Ausbeute an Polymerem, das 13 Tage bei 120 °C im Hochvac. über P_2O_5 getrocknet wurde, beträgt 1,750 g (98,36 %).

Ber.	C	58,05	H	5,99	N	17,42
Gef.	C	56,72	H	6,01	N	17,20

Das bei 60 °C im Hochvac. getrocknete Produkt wird in einer Culatti-Mühle gemahlen, und die Siebfraktion vom Ø 0,2 - 0,5 mm ausgesiebt. Man erhält 924,0 mg die man zwei Tage in Wasser vorquellen läßt und darauf mit 1,3655 g KOH in 4,4 ml Wasser und 6,6 ml Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschliessend erhitzt man noch mit 50 ml 2n wässriger Kalilauge für 5 Stdn. auf 90 - 100 °C. Sodann wird lange mit 2n HCl und darauf mit dest. Wasser gewaschen, bis sich im Waschwasser

keine Chloridionen mehr nachweisen lassen. Dann läßt man eine Woche an der Luft trocknen. Man erhält 804,3 mg lufttrockenes Polymeres.

Zur Analyse trocknet man das feingemahlene Produkt im Hochvac. bei 120 °C über P_2O_5

Ber.	C	52,84	H	4,41	N	20,70
Gef.	C	50,68	H	4,58	N	20,11

c. Ansatz	4,1514 g	(24,98 mMol)	III
	134,6 mg	(0,6283mMol)	XX
	20,5 mg	(124,8 µMol)	ABN

werden in 4,3 ml DMF in 36 h bei 60 °C zu einem gelben, blasenfreien fest elastischen Produkt polymerisiert, das,wie unter a. beschrieben, aufgearbeitet wird. Man erhält 4,377 g bei 60 °C im Hochvac. über P_2O_5 24 Stdn. getrocknetes Harz (Harz 2). Zur Analyse wird,wie unter a. beschrieben, getrocknet.

Ber.	C	57,94	H	6,03	N	17,15
Gef.	C	57,44	H	6,02	N	17,26

Das Produkt wird in einer Culattimühle gemahlen und dann die Siebfraktion mit Ø 0,1 - 0,2 mm herausgesiebt. Man erhält 1,3875 g. Diese werden mit 16 g KOH in 80 ml Wasser und 105 ml Äthanol für 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Sodann wird ausdauernd mit 2n HCl. und darauf mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen für 5 Tage an der Luft erhält man 1,3756 g lufttrockenes Harz (Harz 3).

Zur Analyse wird das feingemahlene Produkt im Hochvac. bei 120 °C getrocknet.

Ber.	C	52,53	H	4,39	N	20,06
Gef.	C	48,43	H	4,19	N	18,99

7.2.3. Copolymerisation von 3(5)-Vinyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5(3))-dimethylester (VIII) mit Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-5(3))-keton (XX)

Ansatz	625,3 mg	(2,975 mMol)	VIII
	34,6 mg	(161,5 Mol)	XX
	4,0 mg	(24,36 µMol)	ABN

werden in 0,63 ml DMF bei 65 °C in 24 Stdn. zu einem gelblichen blasenfreien fest elastischen Produkt polymerisiert. Es wird, wie unter 7.2.1. für das vernetzte Polymere von III beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 684,2 mg lufttrockenes Harz.

Die Ausbeute an Harz, das 13 Tage bei 120 °C im Hochvac. über P_2O_5 getrocknet wurde, beträgt 641,4 mg. Zur Analyse wird das feingemahlene Produkt analog getrocknet.

Ber.	C	51,96	H	4,80	N	14,00
Gef.	C	51,23	H	4,99	N	13,98

7.2.4. Copolymerisation von 3(5)-Vinyl-pyrazol-aldoxim-(5(3)) (XI) mit Divinylbenzol

Ansatz	484,7 mg	(3,534 mMol)	XI
	50,0 mg	(384,1 Mol)	DVB
	14,7 mg	(89,52 µMol)	ABN

werden in 0,40 ml DMF bei 65 °C zu einem gelben, transparenten, nicht blasenfreien festen Produkt polymerisiert, das im Mörser zerkleinert und 12 Stdn. mit Methanol soxlethiert wird. Nach dem Trocknen eines Teiles davon im Hochvac. über P_2O_5 bei 100 °C erhält man ein weiß-gelbliches Polymeres.

Ausb.	383,4 mg	(70,0 %)				
Gef.	C	58,66	H	5,87	N	23,99

7.2.5. Copolymerisation von 3(5)-Vinyl-5(3)-acetylpyrazol (XVII) mit Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-5(3))-keton (XX)

a. Ansatz	1,3573 g	(9,969 mMol)	XVII
	107,4 mg	(501,35 Mol)	XX
	7,1 mg	(43,24 µMol)	ABN

werden in 1,36 ml DMF in 24 Stdn. bei 60 °C zu einem gelben, blasenfreien, zähfesten Produkt polymerisiert. Es wird, wie unter 7.2.1. für das vernetzte Polymere von III beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 1,5949 g lufttrockenes Polymeres. Das Trocknen eines Teiles davon im Hochvac. über P_2O_5 bei 120 °C über 13 Tage, ergibt eine Ausbeute von 1,4511 g (98,59 %) eines gelblichen, trockenen Polymeren. Zur Analyse wird das Produkt feingemahlen getrocknet.

Ber.	C	60,44	H	5,83	N	20,99
Gef.	C	60,13	H	5,84	N	20,54

b. Ansatz	3,3944 g	(24,93 mMol)	XVII
	135,8 mg	(633,9 Mol)	XX
	14,6 mg	(88,91 µMol)	ABN

werden in 3,5 ml DMF in 24 Stdn. bei 60 °C zu einem gelblichen, blasenfreien, fest-zähen Produkt polymerisiert. Es wird analog zu Ansatz a. aufgearbeitet. Man erhält 3,6231 g eines bei 60 °C im Hochvac. über P_2O_5 drei Tage getrockneten Produktes. Zur Analyse wird das feingemahlene Produkt im Hochvac. bei 120 °C fünf Tage getrocknet.

Ber.	C	60,40	H	5,87	N	20,79
Gef.	C	60,49	H	5,96	N	20,28

Das lufttrockene Produkt wird mit einer Culatti-Mühle gemahlen und die Siebfraktion vom Ø 0,1 - 0,2 mm ausgesiebt. Man erhält 1,2649 g Harz 1.

8. Untersuchung der Eigenschaften der vernetzten Copolymeren

Die Messungen erfolgen an lufttrockenem Polymeren. Die Polymeren sind, wie unter 7.2.5.b. (Harz 1) und 7.2.2.c. (Harz 3) beschrieben, vorbehandelt. Die lufttrockenen Harzkörner haben einen Durchmesser von 0,1 - 0,2 mm. Die Ergebnisse der Messungen sind auf das Gewicht des wasserfreien Polymeren umgerechnet.

8.1. Wassergehalt der lufttrockenen Harze

Es wird lufttrockenes Harz genau eingewogen (150 - 300 mg) und in einer Trockenpistole bei 120 °C im Hochvac. über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Gewichtsverluste:	Harz 1	8,61 %
	Harz 3	16,62 %

8.2. Bestimmung der Schüttvolumina

a. Puffer

Es kommen die von G. Manecke und H. Heller [66] für diese Messung beschriebenen Pufferlösungen zur Anwendung.

b. Durchführung der Messung

Genau abgewogene Mengen (etwa 500 mg lufttrockenes Harz 1 oder Harz 3 werden nach dem von G. Manecke und H. Heller [66] angegebenen Verfahren bei Raumtemperatur vermessen. Zur Abschätzung der absoluten Wasseraufnahme wird auch das Volumen des locker geschütteten Harzes im lufttrockenen Zustand bestimmt. Nach Beendigung der Quellung wird das pH der überstehenden Lösung potentiometrisch mit einer Glaselektrode gemessen. Die Messergebnisse werden auf 1 g trockenes Harz bezogen, wobei der Wassergehalt der lufttrockenen Harze, wie unter 8.1. beschrieben, ermittelt wurde.

8.3. Messung der Cu^{2+}-Ionenkapazität

a. Puffer

Im pH-Bereich 1 - 6 werden die von G. Manecke u. H. Heller [66] verwendeten Pufferlösungen benutzt. Die eingesetzten Pufferlösungen sind 0,01 m an Cu(II)-sulfat. Für höhere pH-Werte werden 0,01 m Cu^{2+}-Salzlösungen in Puffersystemen benutzt, wie sie für diesen Fall von W. Storck u. G. Manecke [67] beschrieben wurden. Es wurde 0,01 m Cu-(II)-acetat in 0,01 m Ammonacetatlösung und 0,01 m Cu-(II)-chlorid in 0,1 m Ammonchloridlösung verwendet. Die letzte Lösung war 0,0662 m an Ammoniak.

Die Pufferkapazität der angegebenen Puffer reichte bei den Messungen in einigen Fällen nicht aus, das pH konstant zu halten. Es wird daher das pH der Gleichgewichtslösung nach der Metallaufnahme gemessen.

b. Durchführung der Messung

Die Bestimmung erfolgt, wie von A. Grohmann [68] beschrieben wurde, nach dem Batch-Verfahren. Genau abgewogene Mengen (100 - 150 mg) lufttrockenen Harzes (Wassergehalt s. 8.1.) werden in 250 ml Polyäthylenflaschen mit jeweils 100 ml gepufferter 0,01 m Cu^{2+}-Salzlösung geschüttelt. In Zeitabständen werden je 10 ml der Lösung entnommen und der Cu^{2+}-Ionengehalt wird komplexometrisch bestimmt. Sobald der Cu^{2+}-Gehalt der überstehenden Lösung auch über eine längere Zeit konstant bleibt, und daher angenommen werden kann, daß der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird der pH-Wert mit einer Glaselektrode bestimmt (s. 8.2.b.).

Die von den Harzen aufgenommene Menge an Cu^{2+}-Ionen kann nach der von A. Grohmann [68] angegebenen Formel berechnet werden.

$$E = A - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i + (11 - n)\, x_n \right) [mMol]$$

E(mMol) die absorbierte Menge

A(mMol) Anfangsgehalt der Lösung

x_i Ergebnisse der ersten bis n-ten Titration in mMol-Gehalt von 10 ml der Lösung

Die Ergebnisse werden auf 1 g trockenes Harz bezogen und graphisch ausgewertet (s. Abb. 2).

c. Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme

Es wird, wie von A. Grohmann [68] angegeben, die Aufnahme der Cu^{2+}-Ionen in bestimmten Zeitabständen vom Zeitpunkt der Zugabe der Metallionenlösung zum Harz an gemessen und die aufgenommene Menge jeweils nach der in 8.3.b. angegebenen Gleichung berechnet. Die Ergebnisse werden graphisch dargestellt (s. Abb. 3).

Alle Kapazitätsmessungen erfolgen an lufttrockenem, nicht vorgequollenem Harz und bei Raumtemperatur.

8.4. Eigenschaften des Polymeren Cu^{2+}-Komplexes von Harz 3

a. Isolierung

Das mit Cu^{2+}-Ionen beladene Harz wird von der überstehenden Lösung abfiltriert und mit wenig destilliertem Wasser gewaschen. Sodann läßt man das tiefgrüne Harz lufttrocknen. Ein Teil des Harzes wird im Hochvac. über P_2O_5 bei 120 °C drei Tage scharf getrocknet und anschliessend untersucht.

Ansatz	148,2 mg	Harz 3 (lufttrocken)
Ausbeute	215,7 mg	mit Cu^{2+}-Ionen beladenes, lufttrockenes Harz 3

b. Versuche zur Regenerierung von Harz 3

α) mit 1 n Schwefelsäure

Das lufttrockene, mit Cu^{2+}-Ionen bei pH 5,17 beladene Harz mit bekanntem Cu^{2+}-Gehalt wird mit 100 ml 1n H_2SO_4 versetzt und stehen gelassen. Nach vier Wochen wird der Gehalt der überstehenden Lösung an Cu^{2+}-Ionen komplexometrisch bestimmt.

β) mit 0,1 m Titriplex -III- Lösung

Das mit Cu^{2+}-Ionen bei pH 5,53 (0,01 m Cu-(II)-acetatlösung mit 0,1 m Ammonacetat gepuffert) beladene Harz 3 mit bekanntem Cu^{2+}-Gehalt wird mit 100 ml o,1 m Titriplex - III- Lösung versetzt. Es wird die Geschwindigkeit der Entfärbung des grünen Harzes verfolgt und nachdem dieses farblos geworden ist, der Gehalt an freiem Titriplex-III der überstehenden Lösung bestimmt. Daraus wird die Menge der aus dem Harz eluierten Cu^{2+}-Ionen berechnet.

8.5. Bestimmung des Basenbindungsvermögens von Harz 3

Etwa 100 mg lufttrockenen Harzes 3 werden ähnlich wie von G. Manecke u. H. Heller [66] beschrieben, mit 100 ml 0,01 n KOH in 1 n KCl versetzt und das Basenbindungsvermögen nach dem Batch-Verfahren bestimmt. Die Rücktitration erfolgt mit 0,01 n H_2SO_4. Das Ergebnis wird auf 1 g trockenes Harz bezogen.

D. ZUSAMMENFASSUNG

In Fortführung der Arbeiten über chelatbildende Polymere im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Manecke wurde mit dieser Arbeit das Gebiet in Richtung auf eine neue Klasse chelatbildender Ionenaustauscher hin ausgedehnt.

Es wurde erstmals die Darstellung polymerisationsfähiger 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate beschrieben. Sie wurden durch 1.3-dipolare Addition von Vinyldiazomethan an substituierte Acetylenderivate, wie subst. und unsubst. Propiolsäureester, Propargylaldehyde, Äthinylketone und Acetylen-dicarbonsäureester erhalten. Die Addition gelingt wegen der geringen Reaktivität des Vinyldiazomethans (im Vergleich zum Diazomethan) nur mit den stark aktivierten Dreifachbindungen.

Es wurden im Fall der stark aktivierten Acetylenderivate 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäureester, 3(5)-Vinyl-pyrazolyl-(5(3))-ketone und 3(5)-Vinyl-pyrazolaldehyde in guten Ausbeuten (60 - 95 %) erhalten:

3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester (III)	63,0 %
3(5)-Vinyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5(3).)-dimethylester (VIII)	81,4 %
3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol (XVII)	94,2 %
3(5)-Vinyl-5(3)-benzoyl-pyrazol (XIX)	85,0 %
Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-(5(3)))-keton (XX)	86,2 %
3(5)-Vinyl-pyrazol-aldehyd-(5(3)) (X)	83,1 %

Bei der Addition der weniger stark aktivierten, einseitig alkyl- oder aryl-substituierten Acetylenderivate entstanden die entsprechenden 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate entweder in geringer Ausbeute (7 - 48 %) oder überhaupt nicht:

3(5)-Vinyl-5(3)-(4-nitrophenyl)-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (V)	48,2 %

3(5)-Vinyl-5(3)-(4-nitrophenyl)-pyrazol-aldehyd-(4) (XVI)	22,3 %
3(5)-Vinyl-5(3)-phenyl-pyrazol-aldehyd-(4) (XIII)	7,0 %
4-Methyl-3(5)-vinyl-pyrazol-aldehyd-(5(3)) (XII)	24,7 %

Tetrolsäure-äthylester, Phenylpropiolsäure-äthylester, Acetylendialdehyd-tetraäthylacetal, Phenylacetylen und 4-Nitrophenylacetylen addierten sich nicht an Vinyldiazomethan.

Im Fall des 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylesters (III) und des 3(5)-Vinyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5(3).)-dimethylesters (VIII) wurden die freien Carbonsäuren dargestellt. Der 3(5)-Vinyl-pyrazol-aldehyd-(5(3)) (X) und das 3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol (XVII) wurden in ihre Oxime überführt.

Der Strukturbeweis für die Additionsprodukte von nur einseitig substituierten Acetylenderivaten und Methyl-acetylenderivaten an Vinyldiazomethan erfolgte NMR-spektroskopisch. Im Fall der Additionsprodukte von Aryl-acetylenderivaten, wie 4-Nitrophenylpropiolsäure-äthylester (IId), Phenyl-propargylaldehyd (IIh) und 4-Nitro-phenyl-propargylaldehyd (IIj) wurde der Strukturbeweis auf chemischem Weg durchgeführt. Die erhaltenen, voll substituierten Pyrazolderivate, die in 5(3)-Stellung einen Aryl-rest tragen, wurden zu den entsprechenden Dicarbonsäuren oxidiert und anschliessend zu den 5(3)-Aryl-pyrazolen decarboxiliert, deren Struktur NMR-spektroskopisch gesichert wurde. Die Struktur der dargestellten Derivate der 3(5)-Vinylpyrazole und die Zuordnung der syn-anti-Isomeren der erhaltenen Oxime wurde gleichfalls NMR-spektroskopisch bewiesen.

Zum Vergleich mit der Geschwindigkeit und Orientierung der Addition von Vinyldiazomethan an Acetylenderivate wurde auch Diazomethan an diese addiert, soweit die Umsetzungen nicht bereits aus der Literatur bekannt waren (Propiolsäure-äthylester (IIa), 4-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester (IId), Methyl-äthinyl-keton (IIl), Bis-äthinyl-keton (IIn) und 4-Nitrophenylacetylen (IIp)).

Es wurden die folgenden Pyrazolderivate erhalten:

Pyrazol-carbonsäure-(3(5))-äthylester (XXII)	82,6 %
3(5)-(4-Nitrophenyl)-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (XXVI)	46,3 %
3(5)-Acetyl-pyrazol (XXIII)	93,4 %
Bis-(pyrazolyl-(3(5))-keton (XXIV)	57,6 %
3(5)-(4-Nitrophenyl)-pyrazol (VII)	92,5 %

Bis auf das Bis-(pyrazolyl-(3(5))-keton (XXIV) waren alle hier beschriebenen Additionsprodukte von Diazomethan an Dreifachbindungen bereits auf anderem Wege synthetisiert worden.

Der Beweis der Struktur der Additionsprodukte erfolgte analog wie bei den entsprechenden Reaktionsprodukten mit Vinyldiazomethan NMR-spektroskopisch oder chemisch durch Oxidation und Decarboxilierung zu einfachen Pyrazolderivaten.

Als potentieller Komplexbildner wurde das Oxim des bekannten Pyrazol-aldehyds-(3(5)) dargestellt. Die Zuordnung der syn-anti-Isomeren wurde NMR-spektroskopisch durchgeführt.

Die Geschwindigkeit und Orientierung der Addition von Vinyldiazomethan an die verschiedenen Acetylenderivate wurde diskutiert und mit denen der Addition anderer Diazoalkane verglichen. Im Zusammenhang damit wurden die in der Literatur beschriebenen Mechanismen für eine 1.3-dipolare Addition von Diazoalkanen an Mehrfachbindungen besprochen und im Vergleich hierzu die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

Die Addition von Vinyldiazomethan an aktivierte Dreifachbindungen gehorcht denselben Gesetzmäßigkeiten im Hinblick auf die Orientierung, wie dies bei den anderen Diazoalkanen der Fall ist, wenn auch die im Vergleich zum Diazomethan verringerte Reaktivität eine größere Selektivität für die erhaltenen Produkte bewirkt.

Die Richtung der Addition hängt ab von sterischen und elektronischen Einflüssen der Substituenten der Dreifachbindung. Im Fall der Addition von nur einseitig substituierten Acetylenderivaten gehorcht diese der Regel von K. v. Auwers u. O. Ungemach [31]. Die Addition wird durch den elektronischen Einfluss der die Dreifachbindung aktivierenden Gruppe so gelenkt, daß 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate entstehen, die in 5(3)-Stellung den Substituenten tragen, der die Dreifachbindung aktivierte. Bei der Addition beidseitig substituierter Acetylenderivate, die einen Aryl-Rest tragen, kommen die sterischen Einflüsse so stark zum Tragen, daß im Gegensatz zur Addition an Diazomethan nur die sterisch begünstigten 5(3)-Aryl-pyrazolderivate entstehen. Bei der Addition von Diazomethan bilden sich in diesem Fall Isomerengemische von 5(3)- und 4-Aryl-pyrazolderivaten, in denen auch das zwar elektronisch aber nicht sterisch begünstigte Produkt enthalten ist.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß auch bei der Addition von Diazomethan an aryl-substituierte Dreifachbindungen fast ausschliesslich eines der beiden möglichen isomeren Additionsprodukte gebildet wurde, wenn statt der Phenyl-acetylenderivate 4-Nitro-phenyl-acetylenderivate eingesetzt wurden. Hier erfuhr die Reaktion zu den 5(3)-Aryl-pyrazolen neben der sterischen auch eine stärkere elektronische Begünstigung. So entstand etwa statt des Isomerengemisches von 4-Phenyl-pyrazol und 5(3)-Phenyl-pyrazol, wie es sich bei der Addition von Phenylacetylen an Diazomethan bildet, bei der Addition von 4-Nitro-phenylacetylen ausschliesslich 5(3)-(4-Nitro-phenyl)-pyrazol. Analog konnte beim Übergang vom Phenyl-propiolsäureester zum 4-Nitro-phenyl-propiolsäureester bei der Addition an Diazomethan statt des Isomerengemisches beider Pyrazolderivate im Verhältnis eins zu eins 5(3)-(4-Nitro-phenyl)-pyrazol-carbonsäureester-(4) in wesentlich größerer Menge erhalten werden als sein Isomeres.

Das bislang unbekannte Acetylenderivat 4-Nitro-phenyl-propargylaldehyd (IIj) und sein Diäthylacetal (IIi) wurden aus 4-Nitrophenyl-acetylen und Orthoameisensäureäthylester erhalten.

Es sollte informatorisch bei den nicht vinyl-substituierten Pyrazolderivaten Pyrazol-aldoxim-(3(5)) (XXI), Pyrazol-carbonsäure-(3(5))-äthylester (XXII), 3(5)-Acetyl-pyrazol (XXIII), Pyrazol-carbonsäure-(3(5)) (XXVII), Pyrazol-dicarbonsäure-(3(5).4) (XXXIII) und 3(5)-Benzoyl-pyrazol (XLIII) ihre Fähigkeit zur Chelatbildung untersucht werden. Die in wässriger Lösung ausfallenden, schwer löslichen Verbindungen mit verschiedenen Metallionen wurden isoliert und ihre Eigenschaften betrachtet (Pyrazol-aldoxim-(3(5)) (XXI): Cu^{2+}; Pyrazol-carbonsäure-(3(5))-äthylester (XXII): Cu^{2+}; 3(5)-Acetyl-pyrazol (XXIII): Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Zn^{2+}; Pyrazol-carbonsäure-(3(5)) (XXVII): Cu^{2+} und Cd^{2+}; Pyrazol-dicarbonsäure-(3(5).4) (XXXIII): Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Zn^{2+}; 3(5)-Benzoyl-pyrazol (XLIII): Cu^{2+}). Die Zusammensetzung wurde aufgrund der Analyse erhalten. 1 : 1 -(Pyrazolderivat : Me^{2+})-Komplexe bildeten sich beim Pyrazol-aldoxim-(3(5)) (XXI), bei der Pyrazol-dicarbonsäure-(3(5).4) (XXXIII) und dem Cu^{2+}-Komplex der Pyrazol-carbonsäure-(3(5)) (XXVII).

1 : 2 -(Pyrazolderivat : Me^{2+})-Komplexe wurden beim Pyrazol-carbonsäure-(3(5))-äthylester (XXII), beim 3(5)-Acetyl-pyrazol (XXIII), beim 3(5)-Benzoyl-pyrazol (XLIII) und beim Cd^{2+}-Komplex der Pyrazol-carbonsäure-(3(5)) (XXVII) erhalten.

Es wurde versucht, die Struktur der Verbindungen aufgrund der IR-Spektren zu deuten. Die Ergebnisse weisen auf eine Chelatkomplexbildung hin.

Mit den genannten Pyrazolderivaten und Erdalkaliionen konnten keine schwer löslichen Niederschläge erhalten werden.

Die radikalische Homopolymerisationsfähigkeit der dargestellten 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate wurde untersucht. Die durch Addition von Vinyldiazomethan an Dreifachbindungen erhaltenen Produkte liessen sich, soweit sie in Dimethylformamid hinreichend löslich waren, in Lösung polymerisieren. 3(5)-Vinyl-pyrazolalde-

hyd-(3(5)) (X), 4-Methyl-3(5)-vinyl-pyrazolaldehyd-(3(5)) (XII) und 3(5)-Vinyl-5(3)-(4-nitrophenyl)-pyrazolaldehyd-(4) (XVI) konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht in Lösung polymerisiert werden. Dieses war jedoch mit dem 3(5)-Vinyl-pyrazolaldoxim-(5(3)) (XI) möglich. Die mittleren Molekulargewichte der Homopolymeren wurden dampfdruckosmometrisch bestimmt. Die mittleren Polymerisationsgrade liegen zwischen 20 - 89 und sind für unter den angegebenen Bedingungen erhaltene Polymere sehr hoch. Die Polymeren wurden außerdem durch ihre Elementaranalyse und IR-Spektren charakterisiert. Letztere zeigten, natürlich abgesehen von der Vinylgruppe, die gleichen Banden wie die entsprechenden Monomeren.

Um zu nur begrenzt quellbaren Polymeren mit den analogen chelatbildenden Zentren zu kommen, wie sie bei den Monomeren ohne Vinylgruppe gefunden wurden, wurden die 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate: 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester (III), 3(5)-Vinyl-pyrazol-dicarbonsäure-(5(3).4)-dimethylester (VIII) und 3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol (XVII) mit der Bisvinyl-verbindung Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-(5(3)))-keton copolymerisiert. Die Copolymeren wurden durch Analyse und IR-Spektren charakterisiert.

Das Copolymere von 3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol (XVII) mit 2,5 Mol % Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-(5(3)))-keton (XX) -Harz 1- und das Verseifungsprodukt des Copolymeren von 3(5)-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester (III) mit 2,5 Mol % Bis-(3(5)-vinyl-pyrazolyl-(5(3)))-keton (XX) - Harz 3 - wurden auf die Fähigkeit zur Cu^{2+}-Aufnahme in Abhängigkeit vom pH und der Zeit geprüft. Gleichfalls wurde die Abhängigkeit ihrer Schüttvolumina vom pH untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß das Harz 1 in Wasser über den gesamten pH-Bereich zu wenig quoll, um innerhalb der Beobachtungszeit (42 Tage) eine merkliche Aufnahme von Cu^{2+}-Ionen zu gewährleisten. Das Harz war demnach in dieser Form nicht zu verwenden. Es wäre jedoch möglich, durch Copolymerisation mit Monomeren, die hydrophile Gruppen tragen (etwa Acrylsäuremethylester mit anschliessender Verseifung),

die Eigenschaften des Harzes zu verbessern.

Dagegen nahm Harz 3 in dem pH-Bereich, in dem es in Wasser gut quoll, erhebliche Mengen Cu^{2+}-Ionen auf. Es ergab sich die sehr hohe Kapazität von bis zu 15 mÄquiv. Cu^{2+} / g Harz. Die Regenerierung des Harzes mit 1 n H_2SO_4 oder 0,1 m Titriplex-III-Lösung war möglich.

Durch Variation der Polymerisationsbedingungen und des Vernetzergehaltes läßt sich auch hier ein Harz mit besseren Eigenschaften als die des untersuchten erwarten.

Somit ist durch diese Arbeit der Weg zu einer neuen Klasse von Chelatbildnern und chelatbildenden Ionenaustauscher-Harzen aufgezeigt worden.

E. VERZEICHNIS DER LITERATURSTELLEN

1) G. Manecke, J. Danhäuser
Makromolekulare Chem. 56, 208 (1962)

2) E. Bayer, H. Fiedler
Angew. Chem. 72, 921 (1960)

3) T. Nozawa, Y. Nose, M. Hatano, S. Kambara
Makromolekulare Chem. 112, 73 (1968)

4) R. Hering, Chelatbildende Ionenaustauscher
Akademie-Verlag Berlin (1967)

5) H. Kawabe, M. Yanagita
Rep. sci. Res. Inst. (Japan) 28,264 (1952)

6) E. Jenckel, H. v. Lillin
Kolloid-Z. 146, 159 (1956)

7) L. D. Pennington, M. B. Williams
Ind. Engng. Chem. 51, 7599 (1959)

8) J. A. Marinsky, W. M. Anspach
J. inorg. nuclear Chem. 30, 1899 (1968)

9) S. Bolton, R. I. Ellin
J. pharmac. Sci. 51, 533 (1962)

10) B. Kirson, S. Yariv
Bull. Soc. chim. France, 1964, 2969

11) B. Emmert, K. Diehl
Chem. Ber. 62, 1738 (1929)

12) G. Anderegg
Helv. chim. Acta 43, 414 (1960)

13) J. Faucherre, C. Petifaux, B. Charlier
Bull. Soc. chim. France, 1967, 1091

14) A. P. Terent'ev, A. N. Makarova
Zhur. Obshchei. Khim. 21, 270 (1951)
s. C. A. 45, 7105 e

15) A. P. Terent'ev, A. N. Makarova
Vestnik. Moskov. Univ., 1947, 101
s. C. A. 42, 1590 i

16) C.Caullet, B. Delbas, P. Pastour
C. R. hebd. Séances Acad. Sci.,C 265,
591 (1967)

17) A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, N.S.Kochetkova,
V. N. Babin, G. N. Shulpin
Ber.Akad. Wiss. UDSSR 181, 1397 (1968)

18) F. Schneider, W. Schaeg
Hoppe-Seyler's Z.physiol.Chem. 327, 74 (1962)

19) E. Blasius, B. Brozio
J. Chromatogr. 18, 579, (1965)

20) F. N. Stepanov, L. A. Zosim
Ukrain. Khim. Zhur. 33, 485 (1967)
s. C. A. 67, 22169 x

21) a) S. Hoffmann, W. Homeister
Z. Chem. 7, 12 (1967)
b) W. O. Jones
Brit. 887, 365, s. C. A. 57, P 1077 h (1962)
c) J. W. Lynn
U. S. 3,063,978,s. C. A. 58, P 10206 e (1963)

22) I. L. Finar, K. J. Saunders
J. chem. Soc. 1963, 3967
J. chem. Soc. 1965, 3862

23) I. Grandberg, G. I. Sharova
Khim. Geterots. Soed. 1968, 325

24) I. Tabushi, K. Takagi, M. Okano, R. Oda
J.chem.Soc.Japan,pure Chem.Sect. 88,353 (1967)

25) I. Tabushi, K. Takagi, R. Oda
Tetrahedron Letters, 1964, 2075

26) G. Ramlow
Dissertation Freie Univers. Berlin (1967)

27) H. v. Pechmann
Chem. Ber. 31, 2950 (1898)

28) E. Buchner
Chem. Ber. 22, 842 (1889)

29) B. Eistert
Angew. Chem. 54, 127 (1941)

30) R. Huisgen
a) Angew. Chem. 75, 742 (1943)
b) J. org. chemistry 33, 2291 (1968)

31) K. v. Auwers, O. Ungemach
Chem. Ber. 66, 1205 (1933)

32) Th. J. De Boer, H. J. Backer
Recueil Trav.chim.Pays-Bas 73,229 (1954)

33) Ch. D. Hurd, S. C. Lui
J. Amer. chem. Soc. 57, 2656 (1935)

34) D. W. Adamson, J. Kenner
J. chem. Soc., 1935, 286

35) B. Eistert
Angew. Chem. 55, 120 (1942)

36) B. W. Howk, J. C. Sauer
J. Amer. chem. Soc. 80, 4607 (1958)

37) R. Hüttel
Chem. Ber. 74, 1680 (1941)

38) I. L. Finar, E. F. Mooney
Spectrochim. Acta (London) 20, 1269 (1964)

39) T. L. Jacobs in R. C. Elderfield
Heterocyclic compounds,
Wiley. New York (1957), 5, 91

40) W. D. Phillips
Ann. New York Acad. Sci., 70, 817 (1958)

41) H. Reimlinger
Chem. Ber. 93, 1857

42) A. N. Nesmeyanov
Iszverst. Akad.Nauk.S.S.R.Otdel.Khim.Nauk
1951, 686, s. C. A. 46, 497 i

43) W. Kirmse, L. Horner
Ann. Chem. 614, 1 (1958)

44) S. Cusmano
Gazz.chim.ital. 70, 227 (1940)
s. C. A. 35, 2891 g

45) R. Huisgen
Angew. Chem. 75, 604 (1963)

46) R. Huisgen
Angew. Chem. 73, 170 (1961)

47) R. A. Firestone
J. org. chemistry 33, 2285 (1968)

48) R. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears
J. chem. physics 5, 682 (1937)

49) R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin, K. Franke
Chem. Ber. 93, 1425 (1960)

50) T. Sasaki, S. Eguchi, A. Kojima
J. Heterocycl. Chem. 5, 243, (1968)

51) A. Ledwith, D. Parry
J. Chem. Soc. (B) 1967, 41

52) R. G. Jones
J. Amer. Chem. Soc. 71, 3994 (1949)

53) F. W. Hoover, D. D. Coffman
J. org. Chemistry 29, 3567 (1964)

54) E. Buchner, M. Fritsch
Chem. Ber. 26, 256 (1893)

55) M. Franck-Neumann, C. Buchecker
Tetrahedron Letters 1969, 15

56) H. Erlenmeyer, R. Griesser, B. Prijs, H. Sigel
Helv. chim. Acta 51, 339 (1968)

57) W. D. Luz, S. Fallab
Helv. chim. Acta 39, 1163 (1956)

58) E. Buchner, Ch. Hachumian
Chem. Ber. 35, 41 (1902)

59) a) L. J. Bellamy, Ultraspektrum und chemische
Konstitution. Dr. D. Steinkopff-Verlag
Darmstadt, 1966
b) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley
Introduction to Infrared and
Raman Spectroscopy. Academic Press
New York a. London 1964, S. 912

60) E. S. Gould
J. Amer. Chem. Soc. 87, 4730 (1965)

61) Yu. N. Sheinker, I. Ambrush N. K. Kochetkov
Doklady, Akad. Nauk. S.S.R. 123, 709 (1958)
s. C. A. 53, 7145 c

62) N. K. Kochetkov, I. Ambrush
Zhur. Obshchei. Khim. 27, 2741 (1957)
s. C. A. 52, 5970 g

63) G. Yagil
Tetrahedron 23, 2855 (1967)

64) Yu. N. Sheinker, N. S. Kochetkova, M. I. Rybinskaya, L. B. Senyavina, R. B. Materikova
Zhur. Obshchei. Khim. 3, 403 (1967)

65) J. Elguero, R. Jacquier, HCN Tien Duc,
Bull. soc. chim. France 1966, 3727

66) G. Manecke, H. Heller
Makromolekulare Chem. 55, 51 (1962)

67) W. Storck, G. Manecke
Makromolekulare Chem. 121, 129 (1969)

68) A. Grohmann
Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin (1963)

69) O. Diels, W. E. Thiele
Chem. Ber. 71, 1178 (1938)

70) K. Bowden, E. R. H. Jones
J. Chem. Soc. 1946, 953

71) J. Bastide, J. Lematre, J. Saulier
C.R.hebd. Séances Acad. Sci. 266, 1993 (1968)

72) W. H. Perkin jun., J. L. Simonsen
J. Chem. Soc. 91, 834 (1907)

73) F. Feist
Ann. Chem. 345, 104 (1906)

74) W. H. Perkin
J. Chem. Soc. 45, 174 (1884)

75) E. Buchner
Chem. Ber. 22, 2165 (1889)

76) V. B. Drewsen
Ann. Chem. 212, 154 (1882)

77) M. S. Newman, S. H. Merril
J. Amer. Chem. Soc. 77, 5549 (1955)

78) C. Musante
Farmaco (Pavia), Ediz.sci. 6, 32 (1951)
s. C. A. 45, 5879 g

79) F. Wille, L. Saffer, W. Weißkopf
Ann. chem. 568, 34 (1950)

80) P. L. Viguier, C. R. Séances
Acad. Sci 152, 1492 (1911)

81) J. Kalff
Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 46, 594 (1927)

82) E. Buchner, H. Dessauer
Chem. Ber. 26, 260 (1893)

83) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl),
Sauerstoffverbindungen II, Band VII Teil 1, S. 72
Georg Thieme Verlag Stuttgart (1954)

84) J. W. Kroeger, J. A. Nieuwland
J. Amer. Chem. Soc. 58, 1861 (1936)

85) K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones,
B. C. L. Weedon
J. chem. Soc. 1946, 39

86) F. Wille, B. Strasser
Chem. Ber. 94, 1606 (1961)

87) J. V. Nef
Ann. Chem. 308, 269 (1899)

88) L. Knorr
Chem. Ber. 37, 3522 (1904)

89) D. P. Mellor, L. Maley
Nature 159, 370 (1948)

90) K. Henkel, F. Weygand
Chem. Ber. 76, 812 (1943)

L e b e n s l a u f

Am 24.8.1942 wurde ich, Hans-Uwe Schenck, als Sohn des damaligen Privatdozenten Dr. Gerhard Schenck und seiner Ehefrau Anny, geb. Joeckel, in München geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in München von 1948 - 1950 und in Berlin bis 1954 war ich bis zur 1961 bestandenen Reifeprüfung Schüler des humanistischen Gymnasiums zu Berlin-Steglitz.

Im SS 1961 wurde ich an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg. mit dem Hauptfach Physik immatrikuliert. Nach dem WS 1961/1962 wechselte ich das Studienfach und nahm ab SS 1962 das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin auf. Nach dem 1964 bestandenen Vordiplom studierte ich ab SS 1964 an der Technischen Hochschule Stuttgart. Dort fertigte ich unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. H. Bredereck 1966 meine Diplomarbeit über die Darstellung von Orthoamiden der Ameisensäure an. Das Diplom-Hauptexamen legte ich Anfang 1967 ab.

Seit SS 1967 war ich am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke an der vorliegenden Dissertation tätig.

Druck:

DISSERTATIONSDRUCKSTELLE
der Ernst-Reuter-Gesellschaft
der Förderer und Freunde
der Freien Universität Berlin e. V.
Pächter: Franz Augustin
1 Berlin 33, Garystr. 45